

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 5 月 8 日 (08.05.2003)

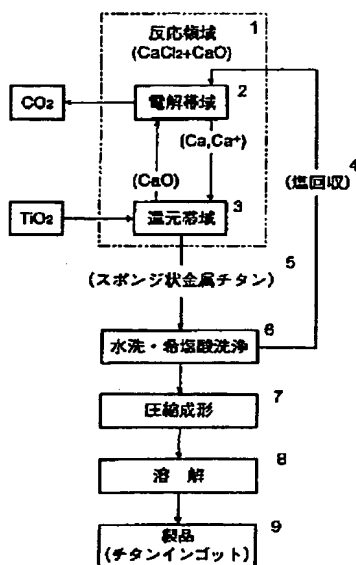
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/038156 A1

- (51) 国際特許分類: C25C 3/28, C22B 34/12 LTD.,) [JP/JP]; 〒140-8628 東京都品川区東品川二丁目 2 番 2 0 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10588
- (22) 国際出願日: 2002 年 10 月 11 日 (11.10.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-319467  
2001 年 10 月 17 日 (17.10.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本軽金属株式会社 (NIPPON LIGHT METAL COMPANY, LTD.,) [JP/JP]; 〒152-0035 東京都目黒区自由が丘 3-16-8 Tokyo (JP). 鈴木亮輔 (SUZUKI, Ryosuke) [JP/JP]; 〒606-0022 京都府京都市左京区岩倉三宅町 247-8 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.); 〒105-0003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 6 号 セントラル新橋ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, [続葉有]

(54) Title: METHOD A ND APPARATUS FOR SMELTING TITANIUM METAL

(54) 発明の名称: 金属チタンの製錬方法及びその製錬装置



(57) Abstract: A method for smelting a titanium metal (Ti) wherein titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) is subjected to thermal reduction to produce a titanium metal, characterized in that it comprises charging a mixed salt of calcium chloride (CaCl<sub>2</sub>) and calcium oxide (CaO) into a reaction vessel, heating the mixed salt to prepare a molten salt as a reaction region, electrolyzing the molten salt to thereby convert the reaction region to a strong reducing molten salt containing an 1-valent calcium ion (Ca<sup>+</sup>) and/or calcium (Ca), supplying titanium oxide into the strong reducing molten salt, to reduce the titanium oxide by the 1-valent calcium ion (Ca<sup>+</sup>) and/or calcium (Ca) and deoxidize the titanium metal having been formed by the reduction of the titanium oxide; and an apparatus for practicing the method. The method can be employed for producing a titanium metal suitable for various applications advantageously from a commercial view point.

- 1...REACTION REGION (CaCl<sub>2</sub> + CaO)  
2...ELECTROLYSIS ZONE  
3...REDUCTION ZONE  
4...(RECOVERY OF SALT)  
5...(TITANIUM METAL SPONGE)  
6...WASHING WITH WATER · WASHING WITH DILUTE HYDROCHLORIC ACID  
7...COMPRESSION MOLDING  
8...DISSOLUTION  
9...PRODUCT (TITANIUM INGOT)

[続葉有]

WO 03/038156 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

この発明は、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を熱還元して金属チタン (Ti) を製造する金属チタンの製錬方法であり、反応容器の内部に塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) と酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) の混合塩を収納し、この混合塩を加熱して反応領域となる熔融塩を調製し、前記熔融塩を電気分解して前記反応領域を熔融塩中に1価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 及び／又はカルシウム (Ca) が存在する強還元性熔融塩とし、前記強還元性熔融塩中に酸化チタンを供給し、この酸化チタンを1価カルシウムイオン及び／又はカルシウムにより還元すると共に、酸化チタンの還元により生成した金属チタンの脱酸素を行う金属チタンの製錬方法及び製錬装置であり、酸化チタンを用いて種々の用途に適した金属チタンを工業的に有利に製造することができる。

## 明 細 書

## 金属チタンの製錬方法及びその製錬装置

## 技 術 分 野

この発明は、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を熱還元して金属チタン ( $\text{Ti}$ ) を製造する工業的に量産可能な金属チタンの製錬方法及びその製錬装置に関する。

## 背 景 技 術

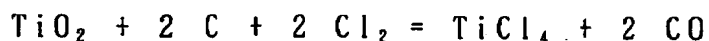
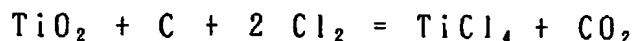
金属チタンは、次々とその優れた性質が明らかにされ、航空・宇宙の分野だけでなく、近年では、カメラ、めがね、時計、ゴルフクラブ等の民生品の分野にも利用されるようになり、更には、建材や自動車の分野でもその需要が期待されている。

そして、この金属チタンの工業的製造方法については、現在、半導体用高純度チタンを製造するために極めて小規模にチタン製錬を行う電解法を除き、いわゆるクロール法のみとなっている。

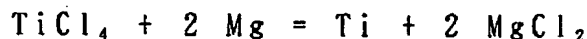
このクロール法による金属チタンの製錬は、図 1 3 に示すように、次のようにして行われている。

先ず、第 1 段階 (S1) として、原料の酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を炭素 (C) の存在下に塩素ガス ( $\text{Cl}_2$ ) と  $1000^\circ\text{C}$  で反応させ、低沸点 (沸点  $136^\circ\text{C}$ ) の四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ )

を製造し（塩素化：S101）、次いで得られた四塩化チタンを蒸留により精製して鉄（Fe）、アルミニウム（Al）、バナジウム（V）等の不純物を除去し、高純度の四塩化チタンを製造する（蒸留精製：S102）。このときの四塩化チタンの生成反応は次の通りである。



次に、第2段階（S2）では、このようにして得られた四塩化チタンを金属マグネシウム（Mg）の存在下に還元し（還元：S201）、金属チタンを製造する。この四塩化チタンの還元は、鉄製密閉容器に金属マグネシウムを仕込み、975℃に加熱して金属マグネシウムを溶融させ、この溶融金属マグネシウム中に四塩化チタンを滴下して行われ、次の反応式に従って金属チタンが生成する。



この四塩化チタンの還元で得られた金属チタンは、通常、還元反応装置の内部形状を反映した一つの大きな塊、例えば円柱形状の塊として得られ、多孔質固体状であっていわゆるスポンジ状金属チタンと称されており、その内部には副生した塩化マグネシウムや未反応の金属マグネシウムが含まれており、また、一般に、その中心部では固溶酸素濃度が400～600ppm程度と低くて靱性に富み、反対に、外皮部では固溶酸素濃度が800～1000ppm程度で硬度に優れている。

そこで、このスポンジ状金属チタンについては、まず1000℃以上、 $10^{-1}$ ～ $10^{-4}$ Torrの条件で減圧下に

加熱し、スポンジ状金属チタンに含まれている副生塩化マグネシウム ( $\text{MgCl}_2$ ) や未反応金属マグネシウムを除去する真空分離が行われる (真空分離: S202)。

なお、この真空分離で回収された塩化マグネシウムは、電気分解により金属マグネシウムと塩素ガス ( $\text{Cl}_2$ ) に分解され (電気分解: S203)、回収された金属マグネシウムについては真空分離で回収された未反応金属マグネシウム (図示せず) と共に前記四塩化チタンの還元反応に利用され、また、回収された塩素ガスについては前記酸化チタンの塩素化反応に利用される。

次に、このスポンジ状金属チタンから消耗電極式真空アーク溶解法により製品のチタンインゴットを製造する第3段階 (S3) では、先ず、一次電極ブリケットの製造のために、大きな一塊となって生成したスポンジ状金属チタンを一旦破碎し粉碎する (破碎・粉碎処理) が、場合によってはこの際に、製造されるチタンインゴットの用途やスポンジ状金属チタンの部位 (中心部と外皮部) による固溶酸素濃度の違いを考慮し、例えば靱性金属チタンを必要とする場合には主として中心部から得られる粉碎スポンジ状金属チタンを集め、また、高硬度金属チタンを必要とする場合には主として外皮部から得られる粉碎スポンジ状金属チタン集める等の分別が行われる。

そして、このようにして調製された粉碎スポンジ状金属チタンは、次に、圧縮成形工程でブリケットにしたのち (圧縮成形: S301)、それらを多段に重ねてTIG溶接により円筒状の電極とされ、更に、真空アーク溶解や高

周波溶解等の溶解工程で溶解され（溶解：S302）、表面の酸化皮膜を切削除去して目的の製品チタンインゴットが製造される。

しかしながら、このようなクロール法による金属チタンの製錬においては、酸化チタンを製造原料とするものの、この酸化チタンを一旦低沸点の四塩化チタンに変えてから還元するためにその製造工程が長くなり、また、スポンジ状金属チタンの製造過程で高温減圧下の真空分離が不可欠であり、更に、製造されるスポンジ状金属チタンが大きな一つの塊として得られるので製品チタンインゴットを製造する際にはこのスポンジ状金属チタンの破碎・粉碎処理が不可欠になり、しかも、スポンジ状金属チタンはその中心部と外皮部とで固溶酸素濃度が大きく異なるために、製品チタンインゴットの用途によってはその破碎・粉碎処理で中心部からのものと外皮部からのものとを分別しなければならず、このようなことが結果として金属チタンの製造コストを極めて高くする大きな要因になっている。

また、この金属チタンの製錬方法については、前記クロール法以外にも幾つかの方法が提案されている。

例えば、竹内 栄及び渡辺 治、日本金属学会第 28 巻 (1964) 第 9 号第 549～554 頁には、図 1 4 に示すように、黒鉛製ルツボ a を陽極とし、その中央部にモリブデン製電極 b を陰極として配置し、ルツボ a 内には塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ )、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) 及び酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) からなる 900～1100℃ の混合熔融塩 c を

仕込み、図示外の不活性ガスのアルゴン（Ar）の雰囲気下に混合熔融塩 c 中で酸化チタンを電解し、生成したチタンイオン（ $Ti^{4+}$ ）をモリブデン製電極 b の表面に析出させて金属チタン d を製造する方法が記載されている。

また、WO 99/64638 には、図 15 に示すように、反応容器内に塩化カルシウム（ $CaCl_2$ ）の熔融塩 c を仕込み、この熔融塩 c 中に陽極として黒鉛製電極 a を、また、陰極として酸化チタン製電極 b をそれぞれ配設し、これら黒鉛製電極 a と酸化チタン製電極 b との間に電圧を印加して陰極の酸化チタン製電極 b から酸素イオン（ $O^{2-}$ ）を引き抜き、この引き抜かれた酸素イオンを陽極の黒鉛製電極 a で二酸化炭素（ $CO_2$ ）及び／又は酸素ガス（ $O_2$ ）にして放出することにより、酸化チタン製電極 b それ自体を還元して金属チタン d に変換する方法が記載されている。

しかしながら、前者の竹内・渡辺の論文に記載の方法においては、析出した金属チタン d が混合熔融塩 c 中で高濃度の酸化カルシウムと絶えず接触しているため、製造される金属チタン d 中の固溶酸素濃度を制御し、あるいは、低下させて靱性に優れた金属チタン d を製造することが難しく、しかも、モリブデン製電極 b の表面に微細な樹枝状に析出してくるために大量生産が困難であり、工業的製造方法としては不向きであるという問題がある。また、後者の WO 99/64638 記載の方法においては、陰極で生成した金属チタン d 中の微量酸素の固体内拡散が律速するために、脱酸素に長時間を要するという問題があ

る。

そこで、本発明者らは、これまでのクロール法とは異なり、高温減圧下の真空分離やスポンジ状金属チタンの破碎・粉碎処理を必要とせずに容易に金属チタンを製造することができ、しかも、得られる金属チタン中の固溶酸素濃度も容易に制御することができる金属チタンの製錬方法及びその製錬装置について鋭意検討した。

そして、本発明者らは、反応容器の内部に塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) と酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) からなる熔融塩の反応領域を形成し、この反応領域中に熔融塩を電気分解して 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 及び／又はカルシウム ( $\text{Ca}$ ) を生成させて強還元性熔融塩とし、この強還元性熔融塩中に酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を供給して前記 1 価カルシウムイオン及び／又はカルシウムにより還元すると共に、この還元で生成した金属チタンの脱酸素を行うことにより、反応容器の反応領域内で酸化チタンを熱還元して連続的に金属チタン ( $\text{Ti}$ ) を製造することが可能であり、金属チタンを工業的に有利に製造できるだけでなく、この金属チタン中の固溶酸素濃度を制御することも可能であることを見出し、本発明を完成した。

従って、本発明の目的は、金属チタンを工業的に有利に製造することができる金属チタンの製錬方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、固溶酸素濃度が制御された金属チタンを工業的に有利に製造することができる金属チタンの製錬方法を提供することにある。



更に、本発明の他の目的は、金属チタンを工業的に有利に製造することができる金属チタンの製錬装置を提供することにある。

更にまた、本発明の他の目的は、固溶酸素濃度が制御された金属チタンを工業的に有利に製造することができる金属チタンの製錬装置を提供することにある。

### 発 明 の 開 示

すなわち、本発明は、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を熱還元して金属チタン( $\text{Ti}$ )を製造する金属チタンの製錬方法であり、反応容器の内部に塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )と酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )の混合塩を収納し、この混合塩を加熱して反応領域となる熔融塩を調製し、前記熔融塩を電気分解して反応領域を熔融塩中に1価カルシウムイオン( $\text{Ca}^+$ )及び／又はカルシウム( $\text{Ca}$ )が存在する強還元性熔融塩とし、前記強還元性熔融塩中に酸化チタンを供給し、この酸化チタンを1価カルシウムイオン及び／又はカルシウムにより還元すると共に、酸化チタンの還元により生成した金属チタンの脱酸素を行うことを特徴とする金属チタンの製錬方法である。

また、本発明は、前記熔融塩が構成する反応領域が、熔融塩の電気分解を行う電解帯域と、酸化チタンの還元と生成した金属チタンの脱酸素とを行う還元帯域とに区画されている金属チタンの製錬方法である。

更に、本発明は、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を熱還元して金属

チタン(Ti)を製造するための金属チタンの製錬装置であり、塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )と酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )からなり、反応領域となる熔融塩を収容する反応容器と、この反応容器内に互いに所定の間隔を置いて配置され、前記熔融塩の電気分解を行う陽極及び陰極と、前記反応領域の上方の一部又は全部を不活性ガス雰囲気に維持するガス導入手段と、不活性ガス雰囲気下に酸化チタンを反応領域に供給する原料供給手段とを備えていることを特徴とする金属チタンの製錬装置である。

更にまた、本発明は、前記反応容器には、その反応領域を、熔融塩を電気分解する電解帯域と酸化チタンを還元すると共に生成した金属チタンの脱酸素を行う還元帯域とに区画し、また、電解帯域で生成した1価カルシウムイオン( $\text{Ca}^+$ )及び／又はカルシウム( $\text{Ca}$ )が還元帯域に移動するのを許容すると共に還元帯域で生成した酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )が電解帯域に移動するのを許容する仕切手段が設けられている金属チタンの製錬装置である。

本発明において、原料として用いる酸化チタンについては、それがどのような方法で得られたものであってもよいが、純度については、この酸化チタン中の不純物が製造される金属チタン中に残留するので、製造される製品チタンインゴットに許容される不純物濃度範囲内であるのがよく、また、性状については、白色顔料の原料等の場合と異なり、結晶型、粒子径、形状、表面状態等において特に制約されない。一般に、塗料・顔料用の用途に用いられる酸化チタンは、粒度が精密に調整されて平

均粒径  $1\ \mu\text{m}$  以下の高純度の白色微粒子からなるが、本発明で用いる酸化チタンは、これに比べて、粒径が整っている必要はなく、その純度や性状についての要求も低く、純度 99.7 重量%程度で粒径も特に整っている必要がなく、より安価に調達することができる。

また、本発明においては、酸化チタンを還元する際にその反応領域を構成する反応媒体として、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 及び酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) 及び／又はカルシウム ( $\text{Ca}$ ) からなる通常  $750 \sim 1000^\circ\text{C}$  の熔融塩が用いられる。この反応領域を構成する熔融塩は、電気分解を開始する際には塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 単独でもよく、この場合には塩化カルシウムの電気分解により 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) と電子 ( $e$ ) が生成し、電気分解開始後直ちに酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) やカルシウム ( $\text{Ca}$ ) が生成する。この熔融塩中のカルシウムと酸化カルシウムの存在範囲は、通常、カルシウムが 1.5 重量%以下であって酸化カルシウムが 11.0 重量%以下であり、例えば混合熔融塩の温度が  $900^\circ\text{C}$  の場合、カルシウムが 0.5 ~ 1.5 重量%の範囲であって、酸化カルシウムが 0.1 ~ 5.0 重量%の範囲である。

更に、本発明においては、前記熔融塩を電気分解して生成した 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 及び電子 ( $e$ )、特に 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) とその後に直ちに生成するカルシウム ( $\text{Ca}$ ) とが酸化チタンの還元剤や脱酸素剤として用いられるが、この際の熔融塩の組成については、製造される金属チタンの固溶酸素濃度を考慮して

調整される。熔融塩中の  $\text{Ca}/\text{CaO}$  濃度比が大きいと、還元や脱酸素に対する能力は大きくなるが、逆に酸化カルシウムの電気分解に対する能力が低下する。この  $\text{Ca}$  濃度及び  $\text{CaO}$  濃度の調整は、例えば、電気分解の電流の大きさと原料の酸化チタンの供給速度により行うことができる。

そして、本発明においては、前記熔融塩からなる反応領域を、熔融塩の電気分解を行う電解帯域と酸化チタンの還元及び生成した金属チタンの脱酸素を行う還元帯域とに区画し、電解帯域では熔融塩を電気分解して酸化チタンの還元反応の際に還元剤として用いられ、また、生成した金属チタンの脱酸素反応の際に脱酸素剤として用いられる 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 及び／又はカルシウム ( $\text{Ca}$ ) を生成せしめ、また、還元帯域ではこの電解帯域で生成した 1 価カルシウムイオン及び／又はカルシウムを用いて酸化チタンを還元して金属チタンにすると共に、この金属チタンに含まれる固溶酸素を除去する脱酸素を行う。

ここで、前記反応領域を電解帯域と還元帯域とに区画する手段については、電解帯域で生成した 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 及び／又はカルシウム ( $\text{Ca}$ ) が還元帯域に移動するのを許容すると共に還元帯域で生成した酸化カルシウムが電解帯域に移動するのを許容するものであり、好ましくは還元帯域に供給された原料の酸化チタンやこの還元帯域で生成した金属チタンが電解帯域に移動しないような構成を有するものであれば、特に制限されるも

のではなく、例えば、仕切り壁等を別に設けて区画してもよいほか、電解帯域及び／又は還元帯域をそれぞれ電解反応容器及び／又は還元反応容器で構成してもよく、また、電解帯域の陽極に相対する陰極を構成する陰極材を利用して区画してもよく、更には、反応領域の中央部に還元帯域を区画すると共に、この還元帯域を挟んでその両側に、若しくは、この還元帯域を囲んでその周囲に電解帯域を形成する陰極材を配設して構成にしてもよい。

また、本発明において、前記電解帯域における陽極については、グラファイト、コークス、ピッチ等で形成された炭素陽極材を用い、熔融塩中の酸化カルシウムを電気分解した際に生成する酸素をこの炭素陽極材で補足し、一酸化炭素及び／又は二酸化炭素として反応領域から系外に除去するのがよい。そして、この際に用いられる炭素陽極材については、より好ましくは、少なくとも熔融塩中に浸漬する部分にオーバーハング状に形成された傾斜面を形成するのがよく、これによって、この炭素陽極材の表面で生成した二酸化炭素は前記オーバーハング状の傾斜面に沿って上昇し、熔融塩中を不必要に拡散することなく系外に除去される。

本発明において、酸化チタンが還元帯域の熔融塩中に供給されると、この酸化チタンは熔融塩中の1価カルシウムイオンで瞬間的に還元され、生成した金属チタン粒子は凝集し焼結しながらこの熔融塩中を降下し、その間に、不定形であって緩やかに結合し、数mmから数10mmの大きさを有する目の粗い多孔質状塊（いわゆる、スポ

ンジ状金属チタン）に成長し、還元帯域の底部（還元反応容器を用いた場合にはその底部）に堆積する。

次に、還元帯域から回収された金属チタンは、水及び／又は希塩酸によって洗浄され、表面に付着した塩化カルシウムや酸化カルシウムの付着塩が除去される。この際の金属チタンの水洗及び／又は酸洗は、例えば、洗浄槽へ高圧水を導入して付着塩を溶解する工程と湿式サイクロン等による金属チタンの回収工程との組合せ等として行われる。

また、このようにして製造された金属チタンは、従来のクロール法と同様に、次に、圧縮成形工程で電極とされ、更に、真空アーク溶解や高周波溶解等の溶解工程で溶解され、溶解インゴットの肌を調整して目的の製品チタンインゴットが製造される。

以下に、本発明の基本的な原理を示すフローチャート、装置模式図及びグラフ図に基づいて、本発明を具体的に説明する。

図 1 に本発明の金属チタンの製錬方法を示すフローチャートが示されており、また、図 2 に本発明の金属チタンの製錬方法で用いられる製錬装置の模式図が示されている。

図 2 の装置模式図に示されているように、本発明の製錬装置は、反応容器 1 と、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) と酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) の混合塩を  $750 \sim 1000^\circ\text{C}$  に加熱して調製され、前記反応容器 1 内に収納されて反応領域 2 を構成する溶融塩と、この溶融塩からなる反応領域 2

内に配設され、互いに相対峙して直流電源 5 により接続され、熔融塩 ( $\text{CaCl}_2$  及び / 又は  $\text{CaO}$ ) を電気分解する陽極 3 及び陰極 4 と、前記陰極 4 を挟んで前記陽極 3 とは反対側に位置し、熔融塩からなる反応領域 2 内に原料の酸化チタンを供給する原料投入口 6 とで構成されている。そして、前記反応領域 2 は、概念的に、陽極 3 及び陰極 4 によって電気分解が行われる電解帯域と、原料投入口 6 より供給された酸化チタンの還元及び生成した金属チタンの脱酸素が行われる還元帯域とに観念される。また、前記陽極 3 としては、好ましくはグラファイト、コークス、ピッチ等の消耗性炭素陽極材が用いられ、また、陰極 4 としては、好ましくは鉄、チタン等の非消耗性陰極材が用いられる。

この反応容器 1 を用いて金属チタンの製錬を行うには、先ず、反応容器 1 内に塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) と酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) の混合塩を収納し、この混合塩を  $750 \sim 1000^\circ\text{C}$  に加熱して熔融させ、反応領域 2 となる熔融塩を調製する。ここで、熔融塩 2 中の塩化カルシウム (図 2 中②) は溶媒として機能する。また、塩化カルシウムのカルシウムイオンは化学量論的には 2 価であるが、熔融した塩化カルシウム中では 1 価のカルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) も存在し、この 1 価カルシウムイオンが存在する熔融塩は  $\text{CaCl}_2\text{-CaO-Ca}$  の 3 元系状態で均一液相となる。

また、この反応領域 2 を構成する熔融塩については、電気分解を開始する際には塩化カルシウム単独でもよく、この場合には塩化カルシウムの電気分解により 1 価カル

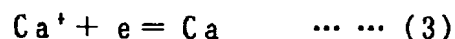
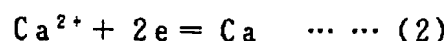
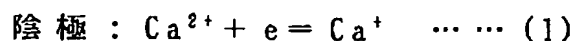
シウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 及び電子 ( $e$ ) が生成し、電気分解開始後直ちにその一部が酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) 及びカルシウム ( $\text{Ca}$ ) となる。

そして、この反応領域 2 を構成する熔融塩中のカルシウムと酸化カルシウムの存在範囲は、通常、カルシウムが 1.5 重量%以下であって酸化カルシウムが 11.0 重量%以下であり、例えば熔融塩の温度が 900℃の場合、カルシウムが 0.5 ~ 1.5 重量%の範囲であって、酸化カルシウムが 0.1 ~ 5.0 重量%の範囲である。そして、熔融塩中の 1 価カルシウムイオンは酸化チタンの還元剤や脱酸素剤として用いられるが、この際の熔融塩の組成については、製造される金属チタンの固溶酸素濃度を考慮して調整され、熔融塩中の  $\text{Ca}/\text{CaO}$  濃度比が大きくなると、還元や脱酸素に対する能力が大きくなるが、逆に酸化カルシウムの電気分解に対する能力が低下する。この  $\text{Ca}$  濃度及び  $\text{CaO}$  濃度の調整は、例えば、電気分解の電流の大きさと原料の酸化チタンの供給速度により行うことができる。

前記熔融塩の電気分解は、熔融塩中に 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 及び／又はカルシウム ( $\text{Ca}$ ) を生成せしめ、これによって強還元性熔融塩にすると共に、酸化チタンの還元とこれによって生成した金属チタンの脱酸素が始まった後には、これらの還元や脱酸素で消費される 1 価カルシウムイオン及び／又はカルシウムを補充するものであり、通常は、塩化カルシウムの分解電圧以下の直流電圧（例えば、3.0V 程度）で行われ、図 2 中③の反

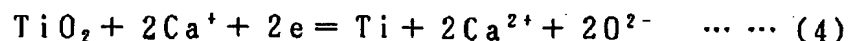


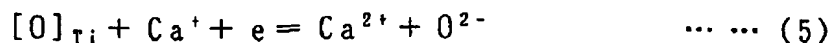
応式(1)に示されるように、非消耗性陰極材の陰極4から供給される電子により2価カルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )が還元されて1価カルシウムイオンとなって熔融塩中に生成し、また、この熔融塩中で1価カルシウムイオンが飽和溶解度に達すると純粋カルシウム( $\text{Ca}$ )が析出し始める。



また、上述したように、電気分解の電極に印加するポテンシャルを任意に増加することによって、塩化カルシウム自体の電気分解を生ぜしめつつ、前記(1)～(3)と同じ反応を起こすことも可能である。この反応は、酸化カルシウムの理論分解電圧は塩化カルシウムの理論分解電圧より低いので、塩化カルシウムと酸化カルシウムの同時電気分解反応とみなすことができる。

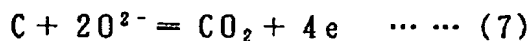
このようにして、反応領域2を構成する熔融塩中でこの熔融塩の電気分解が行われると、この反応領域2の熔融塩中には1価カルシウムイオン( $\text{Ca}^+$ )及び／又はカルシウム( $\text{Ca}$ )が存在する強還元性熔融塩となり、原料投入口6からこの反応領域2に供給される酸化チタン( $\text{TiO}_2$ ) (図2中①)は、図2中⑤及び⑥に示された反応式(4)及び(5)に従って、これら1価カルシウムイオン及び／又はカルシウムにより還元され、また、生成した金属チタン中の固溶酸素( $[\text{O}]_{\text{Ti}}$ )が脱酸素される。





そして、反応領域 2 の熔融塩中で酸化チタンの還元反応とこれによって生成した金属チタンの脱酸素反応が進行するに従って、チタン粒子近傍では 1 価カルシウムイオンが消費されてその濃度 ( $Ca^{+}$  濃度) が減少し、逆に酸素イオン濃度 ( $O^{2-}$  濃度) が上昇し、これに伴って酸化カルシウム濃度 ( $CaO$  濃度) が増加する。

すなわち、陽極 3 と陰極 4 とが存在する電解帯域においては、熔融塩の電気分解により先ず 1 価カルシウムイオン ( $Ca^{+}$ ) 及び電子 ( $e$ ) が生成し、次いでこの 1 価カルシウムイオン ( $Ca^{+}$ ) 及び / 又は生成したカルシウム ( $Ca$ ) が反応領域 2 の還元帯域側に拡散してゆき、原料投入口 6 が存在する還元帯域においては、1 価カルシウムイオン ( $Ca^{+}$ ) 及び / 又はカルシウム ( $Ca$ ) が消費され、酸化カルシウム濃度 ( $CaO$  濃度) や酸素イオン濃度 ( $O^{2-}$  濃度) が上昇して電解帯域側に拡散し、酸化カルシウムは陰極 4 において再び 1 価カルシウムイオン ( $Ca^{+}$ ) 及び / 又はカルシウム ( $Ca$ ) に電気分解され、また、酸素イオンは、消耗性炭素陽極材からなる陽極 3 において、下記の反応式 (6) 及び (7) に従って炭素と反応し、図 2 中④の一酸化炭素 ( $CO$ ) や二酸化炭素 ( $CO_2$ ) となって系外に排出される。



このようにして、原料投入口 6 から反応領域 2 の熔融塩中に酸化チタンが連続的に供給され、この酸化チタン

が強還元性熔融塩中を沈降する過程で還元され、また、生成した金属チタンが脱酸素されると、この際に、酸化チタン相が金属チタン相に変化する時点から、チタン粒子の凝集により粒成長が進行し、反応容器 1 の底部には粒径 0.1 ~ 1 mm 程度のチタン粒子が高密度に存在するスラリーとして堆積する。このチタン粒子のスラリーにおいても、図 2 中⑥に示された反応式 (5) に従って脱酸素反応が進行する。

ここで、金属チタン (Ti) が純粋カルシウム (Ca) 及び酸化カルシウム (CaO) と共存して平衡状態にあるとき、チタン中に溶け込む酸素の平衡濃度は図 3 に示す通りである。この固溶酸素濃度は、純粋カルシウム (活量  $a_{Ca} = 1$ ) によるチタンの脱酸素限界を表しており、酸化チタン ( $TiO_2$ ) を純粋カルシウムで還元したときの到達酸素濃度である。図 3 に示すように、1000℃では500 ppm 以下である。熔融した塩化カルシウム ( $CaCl_2$ ) 中において、カルシウムが飽和溶解度を超えて一部が液体で析出し浮上して、表面にカルシウムの独立相として存在するとき、酸化チタンが還元されて副生する酸化カルシウムが塩化カルシウムで希釈されると、その濃度の関数として生成するチタン中の到達固溶酸素濃度は図 4 のように変化する。なお、この図 4 では、カルシウムの酸化カルシウムに対する希釈度を活量比  $r (= a_{Ca} / a_{CaO})$  で表しており、活量比  $r$  の増大と共にチタン中の固溶酸素濃度は大きく低下する。

また、塩化カルシウム中の酸化カルシウムは消耗型炭

素陽極材からなる陽極 3 と非消耗型陰極材からなる陰極 4 との間で電解され、陰極 4 の近傍で塩化カルシウムに溶け込んだカルシウム若しくは純粋カルシウムと共存するカルシウム飽和の塩化カルシウムが作られる。この理論分解電圧  $E^0$  は図 5 に示すように温度の関数として表される。本発明において、酸化カルシウムの電解は、塩化カルシウム中の酸化カルシウムにおける 2 価のカルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ) を 1 価のカルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) に還元して熔融塩中に拡散せしめ、酸化チタンの還元・脱酸素により消費された 1 価カルシウムイオンを補充してカルシウム飽和濃度近くに戻す役割、すなわち強還元性熔融塩を維持する役割を果たしており、必ずしも純粋カルシウムを作る目的ではない。しかし、電解による 1 価カルシウムイオンの生成速度が酸化チタンの還元・脱酸素による 1 価カルシウムイオンの消費速度を上回ると、液体カルシウムの析出も起こり得るが、本発明のチタン製錬において特に不都合はない。

このようにして調製された金属チタンは、通常、スポンジ状金属チタンとして、あるいはそのスラリーとして反応容器 1 内から取り出され、図 1 に示されているように、水洗・希塩酸洗浄に附される。この金属チタンの水洗は、金属チタンを冷却した後に水中に投下して攪拌することにより行われ、金属チタンに付着した塩化カルシウムは水中に溶解し、また、酸化カルシウムは水酸化カルシウムとなって水中に懸濁し、金属チタンが沈降する。また、金属チタンの希塩酸洗浄では、金属チタンに付着

したカルシウム分が溶解され、その後に再度水洗することにより除去される。

水洗・希塩酸洗浄後に乾燥された金属チタンは、次にプレス等の手段で圧縮成形されてブリケットにされ、電子ビーム溶解により製品のチタンインゴットにされるか、あるいは、ブリケットから電極に加工され、更に、真空アーク溶解や高周波溶解等の溶解工程で溶解され、鑄肌を調整して製品のチタンインゴットにされる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の金属チタンの製錬方法の原理を示すフローチャートである。

図 2 は、本発明の金属チタンの製錬方法及びその製錬装置の原理を模式的に示す説明図である。

図 3 は、 $\text{CaCl}_2\text{-CaO-Ca}$  の 3 元系平衡状態における固溶酸素濃度－温度のグラフ図である。

図 4 は、熔融塩化カルシウム中におけるカルシウムの活量と酸化カルシウムの活量との活量比を温度とチタン中の固溶酸素濃度との関係で示すグラフ図である。

図 5 は、熔融塩化カルシウム中におけるカルシウムの活量を温度と理論分解電圧との関係で示すグラフ図である。

図 6 は、本発明の実施例 1 に係る金属チタンの製錬装置を模式的に示す断面説明図である。

図 7 は、本発明の実施例 2 に係る金属チタンの製錬装

置を模式的に示す断面説明図である。

図 8 は、本発明の実施例 3 に係る金属チタンの製錬装置を模式的に示す断面説明図である。

図 9 は、図 8 の要部を拡大して示す部分断面説明図である。

図 10 は、本発明の実施例 4 に係る金属チタンの製錬装置を模式的に示す断面説明図である。

図 11 は、本発明の実施例 5 に係る金属チタンの製錬装置を模式的に示す断面説明図である。

図 12 は、本発明の実施例 6 に係る金属チタンの製錬装置を模式的に示す断面説明図である。

図 13 は、従来のクロール法による金属チタンの製錬方法を示すフローチャートである。

図 14 は、従来の金属チタンの製錬方法を模式的に示す断面説明図である。

図 15 は、従来の他の金属チタンの製錬方法を模式的に示す断面説明図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例に基づいて、本発明の好適な実施の形態をより具体的に説明する。

##### 〔実施例 1〕

図 6 は、本発明の実施例 1 に係る金属チタンの製錬装置の概略を説明するための模式図である。

この実施例 1 の製錬装置は、反応領域 2 中に電解帯域

と還元帯域とを共存させてチタン製錬を行うものであり、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) と酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) とからなる熔融塩を収納する反応容器 (ステンレス製容器) 1 と、この反応容器 1 を収納する気密容器 7 と、この気密容器 7 に設けられ、気密容器 7 の内部にアルゴンガス ( $\text{Ar}$ ) 等の不活性ガスを導入するガス導入手段 8 と、反応容器 1 内の熔融塩中に配設されたグラファイト板製の消耗性炭素陽極材からなる陽極 3 及び鉄製陰極材からなる陰極 4 とを備えている。

前記気密容器 7 は、反応容器 1 を収納するアルミナ製の容器本体 7a と、この容器本体 7a の開口部を閉じるステンレス製の蓋体 7b とで構成されており、また、前記ガス導入手段 8 は、蓋体 7b に設けられたガス導入口 8a 及びガス排出口 8b とで構成されている。更に、容器本体 7a の下部の周辺には、熔融塩を加熱する電気炉発熱体 9 が配置されており、また、前記反応容器 1 と気密容器 7 との間には、蓋体 7b の開口部から反応容器 1 の近傍まで挿入され、熔融塩の温度を測定するために保護管 10a で保護された熱電対 10 が配設されている。

また、この実施例 1 の製錬装置においては、上部開口を有して内部に酸化チタン粉末 12 を収容し、陰極 4 を挟んで陽極 3 の反対側の位置で熔融塩中に吊下げ線 11a により引上げ可能に浸漬され、上部開口から 1 価カルシウムイオンを含む強還元性熔融塩が流入可能なモリブデン製の還元反応容器 (原料供給手段) 11 が配設されている。

前記陽極 3 と陰極 4 との間には直流電源 5 が接続され

ており、また、陰極 4 と反応容器 1 との間が接続されて反応容器 1 が陰極 4 と同電位に保たれており、前記陽極 3 と陰極 4 及び反応容器 1 との間には例えば 2.9 V の電解電圧が印加される。

なお、この実施例 1 においては、気密容器 7 の蓋体 7b には、反応容器 1 内の様子を観察するための覗き窓 13 が設けられていると共に、溶融塩の液面レベルを検出する液面センサー 14 が設けられており、また、直流電源 5 には陰極 4 と並列に反応容器 1 が接続されて陰極 4 と同電位に維持されている。

この実施例 1 に係る金属チタンの製錬装置を用いて、以下のようにして金属チタンを製造することができる。

先ず、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 950 g の溶融塩中に 60 g の酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) を混合してこれら塩化カルシウムと酸化カルシウムの混合塩の溶融塩からなる反応領域 (塩化カルシウム浴) 2 を調製する。

そして、この反応領域 2 中に 100 mm × 50 mm × 15 mm の大きさのグラファイト陽極板からなる陽極 3 と 60 mm × 50 mm × 5 mm の大きさの鉄製陰極板からなる陰極 4 を互いに 40 mm の間隔で垂直に相対峙させて差込み、また、陰極 4 の背面側 (陽極 3 とは反対側) には 20 g の酸化チタン粉末 12 を収容したモリブデン製の還元反応容器 11 を吊下げ線 11a により吊下げて浸漬する。

次に、ガス導入手段 8 のガス導入口 8a 及びガス排出口 8b を介して反応容器 1 の内部を不活性ガス (Ar) 雰囲気にし、この状態で覗き窓 13 から反応容器 1 内を観察し、



陽極 3 近傍から CO-CO<sub>2</sub> ガスの気泡 15 の放出を観察しながら、900℃の温度で電解を行い、この電解で生成した 1 価カルシウムイオン (Ca<sup>+</sup>) 及び / 又はカルシウム (Ca) により還元反応容器 11 内の酸化チタンの還元と生成した金属チタンの脱酸素を行う。

この電解と還元・脱酸素とを 24 時間継続した後、電気炉発熱体 9 への通電を停止し、還元反応容器 11 を反応容器 1 の反応領域 2 から引上げ、その状態で電気炉を冷却し、次いで密閉容器 7 内から還元反応容器 11 を取り出して水洗と希塩酸洗浄を行い、この還元反応容器 11 内に残った金属チタンを回収する。

この実施例 1 による酸化チタンの還元・脱酸素によって、固溶酸素濃度 910 ppm の粒状の金属チタン 11.8 g (収率 98 重量%) が得られた。

#### [実施例 2]

酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) の連続還元に対しては、カルシウム (Ca) を含む塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) の連続的な供給が必要である。図 7 は実施例 2 に係る金属チタンの製錬装置の構造を概略的に説明する模式的な断面図である。

この実施例 2 において、反応容器 1 は、比較的大きくて酸化チタンの還元反応が行われる鉄製の還元反応容器 1a と、比較的小さくて前記還元反応容器 1a 内に所定の間隔を維持して収容され、熔融塩の電気分解が行われる電解反応容器 1b とで構成されて二重容器構造となっており、また、この反応容器 1 は、ステンレス製の容器本体 7a とその上端開口を閉塞するステンレス製の蓋体 7b

とからなる密閉容器 7 内に配置されている。

そして、前記蓋体 7b には、その中央部を貫通して下端が前記電解反応容器 1b 内の熔融塩にまで達し、更にその下端に鉄製の陰極 4 が接続された陰極リード管 21 と、ガス導入手段 8 を構成するガス導入口 8a 及びガス排出口 8b と、前記還元反応容器 1a 内に酸化チタンを投入するための原料投入管（原料供給手段）22 とが設けられている。また、前記陰極リード管 21 の上端開口を閉塞する蓋体 21a には、この蓋体 21a を貫通し、下端が電解反応容器 1b 内の熔融塩の上方位置まで達し、電解反応容器 1b のグラファイト製円筒陽極 3 から発生する CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを排気するための排気管 23 が設けられている。更に、この排気管 23 の上端開口を閉塞する蓋体 23a には、その中央部を貫通し、下端が電解反応容器 1b の反応領域 2 を構成する熔融塩の上方位置まで延び、この電解反応容器 1b 内に塩化カルシウムと酸化カルシウムの混合塩を投入するための塩投入管 24 が設けられており、また、CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを外部に排気するための排気口 23b が設けられている。そして、前記塩投入管 24 の下端部には、前記陰極 4 とは所定の間隔をおいてグラファイト製円筒陽極 3 が取付けられており、この陽極 3 から発生する CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスは前記の排気管 23 内に導かれ、その蓋体 23a に設けられた排気口 23 から外部に排気されるようになっている。なお、前記蓋体 7b を貫通する陰極リード管 21、この陰極リード管 21 の蓋体 21a を貫通する排気管 23、及びこの排気管 23 の蓋体 23a を貫通する塩投入

管 24 は、それぞれ絶縁体 25 により電氣的に絶縁されており、また、前記陰極リード管 21 の側壁には、密閉容器 7 内において電解反応容器 1b より上方位置に、この陰極リード管 21 の内外部を連通するガス透孔 21b が開設されている。

なお、前記蓋体 7b には、保護管 1a で保護された熱電対 10 が設けられ、また、下端が還元反応容器 1a の熔融塩中にまで延びてこの熔融塩を攪拌するための攪拌器 20 が設けられており、更に、前記下端に陽極 3 を有する塩投入管 24 と下端に陰極 4 を有する陰極リード管 21 との間には直流電源（図示せず）が接続されている。

この実施例 2 の製錬装置においては、反応容器 1 が還元反応容器 1a と電解反応容器 1b とに分かれており、これによって、熔融塩で構成される反応領域 2 は、それぞれ還元反応容器 1a 内の還元帯域 2a と電解反応容器 1b 内の電解帯域 2b とに区画されている。

以下に、この実施例 2 の製錬装置を用いて酸化チタンから金属チタンを連続的に製造する方法を説明する。

先ず、ガス導入手段 8 を用いて気密容器 7 内全体をアルゴンガスで置換し、このアルゴンガス雰囲気下に塩投入管 24 から電解反応容器 1b 内に塩化カルシウムと酸化カルシウムの混合塩を投入し、図示外の加熱装置によりこの電解反応容器 1b と還元反応容器 1a とを 900℃ の温度に保持する。

次に、図示外の直流電源を用いて陽極 3 と陰極 4 との間に電解電圧を印加し、電解反応容器 1b 内の塩化カルシ

ウム及び酸化カルシウムを電気分解する。

この電気分解により得られるカルシウム含有の熔融塩は、混合塩を連続的に投入することにより、電解反応容器 1b から溢流 2c としてオーバーフローし、この電解反応容器 1b を収容する還元反応容器 1a 内に供給される。

この還元反応容器 1a 内においては、電解反応容器 1b から溢流 2c により供給された熔融塩を攪拌器 20 で攪拌しつつ、原料投入管 22 から酸化チタンを連続的に供給し、熔融塩中に存在する 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 及び／又はカルシウム ( $\text{Ca}$ ) によりこの酸化チタンを還元し、また、生成した金属チタンの脱酸素を行う。このような操作は、例えば、3 時間継続して行われ、還元反応容器 1a 内に所定量の金属チタンが蓄積したところで操作を停止する。

その後、冷却し、還元反応容器 1a を取り出して水中に浸漬し、塩化カルシウム分を溶出させ、懸濁する水酸化カルシウムと沈降する金属チタン粒子とを分離し、得られた金属チタン粒子については、更に希塩酸で洗浄した後、水洗及び乾燥して回収する。

この実施例 2 で得られた金属チタン粒子の固溶酸素濃度は 1 0 1 3 ppm であった。

### 〔実施例 3〕

図 8 及び図 9 に、本発明の実施例 3 に係る製錬装置を説明するための模式的な断面図が示されている。

この実施例 3 において、製錬装置は、鋼製の箱型容器 1c に厚さ 2 0 0 mm のグラファイト内張り 1d とステンレ

ス鋼内張り 1e とを施して形成された内容積が長さ 1 m × 幅 0.7 m × 高さ 1 m の反応容器 1 と、鉄製で筒状に形成され、上部には不活性ガスのアルゴンガス (Ar) の導入口 8a と排出口 8b とを有するガス導入手段 8 が設けられていると共に、上端開口を閉塞する絶縁性の蓋体 4a を有し、また、下部の周壁部にはこの周壁の一部を下方から上方に切り起こして形成され、斜め下方外側に向けて開口する図示外の多数の透孔を有する金属チタン製の陰極 4 と、この陰極 4 の周壁から極間距離 5.5 cm をおいてその周辺にグラファイト等の炭素材で形成された陽極 3 が配設され、これら陽極 3 と陰極 4 との間には直流電圧を印加する直流電源 5 が設けられている。

また、前記筒状に形成された陰極 4 の下部の内部には、その周壁部から 5 cm の隙間を維持して上端開口の筒状に形成され、上部には前記陰極 4 の蓋体 4a を貫通して配設された原料投入管 (原料供給手段) 22 から供給される酸化チタンを受け入れる原料供給口 26 とこの上部周壁に形成された比較的大きな透孔からなる流入口 27 とを有し、また、下部及び底壁部には比較的小きな透孔からなる多数の流出孔 29 が設けられた収容部 28 を有する金属チタン製の還元反応容器 1a が図示外の昇降手段で引上げ可能に配設されている。

なお、この実施例 3 において、前記陽極 3 には、陰極 4 に相対面すると共に混合熔融塩中に浸漬する側面に、鉛直方向に対して約 5 ~ 45 度程度の角度でオーバーハング状に傾斜した傾斜面 3a が設けられており、この陽極

3 の傾斜面 3a で生成した二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) がこのオーバーハング状の傾斜面 3a に沿って案内されながら上昇するようになっている。また、前記陽極 3 と陰極 4 とが混合熔融塩中に浸漬する部分において、互いに対向面積を幅 50 cm×高さ 60 cm の大きさの電解帯域が形成されるように設計されている。

この実施例 3 においては、前記反応容器 1 内に、5.5 重量%の割合で酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) を含む塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) を予め 1000℃ に加熱して熔融させた熔融塩 350 kg が装入されて反応領域 2 が形成されており、また、前記陰極 4 が仕切り壁として機能し、この反応領域 2 を陽極 3 と陰極 4 との間の電解帯域 2b と筒状に形成された陰極 4 内部、特に還元反応容器 1a 内部の還元帯域 2a とに区画している。

ここで、前記電解帯域 2b を形成する陽極 3 と陰極 4 との間に 3.2 V を超えない範囲で直流電圧を印加すると、陽極 3 の傾斜面 3a で生成した二酸化炭素がこの傾斜面 3a を伝って上昇し、反応領域 2 から外部に排出されると共に、陰極 4 の表面で生成した 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 更にはカルシウム ( $\text{Ca}$ ) は陰極 4 の図示外の透孔にトラップされて筒状の陰極 4 内部の還元帯域 2a 内に流入し、生成した 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 及び／又はカルシウム ( $\text{Ca}$ ) は更に還元反応容器 1a の上部周壁に形成された流入口 27 からこの還元反応容器 1a 内上部にまで流入する。

この状態で前記原料投入管 22 からアルゴンガスと共

に平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$  の粉末状の酸化チタンが還元反応容器 1a の原料供給口 26 内の還元帯域 2a 上に供給されると、この酸化チタンは 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 及び／又はカルシウム ( $\text{Ca}$ ) により発熱反応して瞬間的に還元され、析出した金属チタン粒子が還元帯域 2a の混合熔融塩中を下降し、その過程で焼結を繰り返し、還元反応容器 1a の下部の収容部 28 内にスポンジ状金属チタン 30 として堆積する。

ここで、反応容器 1 内で反応領域 2 を構成する熔融塩は、電解帯域 2b での二酸化炭素や 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 及び／又はカルシウム ( $\text{Ca}$ ) の上昇により、緩やかな上昇流となり、また、還元帯域 2a、特に還元反応容器 1a 内では生成したスポンジ状金属チタン 30 の下降により緩やかな下降流となり、図 9 に拡大して示す電解帯域 2b と還元帯域 2a、特に還元反応容器 1a 内との間にはゆっくりとした時計方向の熔融塩の流れが生じる。このため、還元反応容器 1a の収容部 28 内を通過した熔融塩の流れは、この還元反応容器 1a 内の還元帯域 2b での酸化チタンの還元反応やスポンジ状金属チタン 30 の脱酸反応で生成した酸化カルシウムを溶解し、この酸化カルシウムを収容部 28 の多数の流出孔 29 から電解帯域 2b へと移動させる。

所定量の酸化チタンが供給され、生成したスポンジ状金属チタン 30 が熔融塩中に所定時間滞留して所定の脱酸反応が終了した後、還元反応容器 1a はその図示外の昇降手段によりゆっくりと引き上げられ、生成したスポン

ジ状金属チタン 30 はこの還元反応容器 1a から外部に取り出されて回収される。

この反応容器 1 の操作において、3.2 V を超えない電解電圧及び 0.6 A/cm<sup>2</sup> の陽極定電流密度で熱的定常状態が実現され、通電開始後 13 時間経過した時点でアルゴン雰囲気 of 還元反応容器 1a を熔融塩中に浸漬した。

更に、原料投入管 22 からアルゴンガスと共に還元反応容器 1a 内に投入された酸化チタンは、その純度が 99.8 重量%であり、アルゴンガスと共に 11 g/分の供給速度で還元反応容器 1a 内の混合熔融塩の表面全面に吹き付けられた。電解操作と酸化チタンの供給を 12 時間連続して行ったのち、酸化チタンの供給を停止して 3 時間経過後、還元反応容器 1a を 6 cm/分の速度で引き上げ、300℃まで冷却したのち、外部へ取り出して大気温度まで放冷した。

また、前記電解操作の際には、熔融塩の表面の陽極 3 と陰極 4 との間に、陽極 3 から遊離した炭素が浮遊して集まってくるが、この浮遊炭素濃縮層 31 についてはその厚さが 10 mm 以上にならないように間歇的に取り除き、その際にこの浮遊炭素に伴って外部に取り出される熔融塩化カルシウムに見合う量の熔融塩化カルシウムを陽極 3 の背面側から補給するようにした。

上述のようにして外部に引き上げられ、大気温度まで放冷された還元反応容器 1a は、次にそのまま 5℃の水に 10 分間浸漬され、これによって還元反応容器 1a の内面からスポンジ状金属チタン 30 が分離され、次いで 5 mol%



の塩酸水溶液中に浸漬されて内部のスポンジ状金属チタン 30 が十分に攪拌され、これによってスポンジ状金属チタン 30 の表面に付着した塩化カルシウム等の付着塩が十分に除去され、その後この還元反応容器 1a 内から取り出されたスポンジ状金属チタン 30 は十分に乾燥された。

この実施例 3 で前記還元反応容器 1a 内に供給された酸化チタンは合計で 8.2 kg であり、また、得られたスポンジ状金属チタンは 4.8 kg であり、収率は 96 重量%であった。また、得られたスポンジ状金属チタンの粒経は、0.2 ~ 3.0 mm まで広く分布し、比較的緩く焼結したものであって加圧することにより容易に崩壊した。更に、不純物の酸素、炭素、窒素、鉄及び塩素を定量した結果、酸素 0.07 wt%、炭素 0.05 wt%、窒素 0.01 wt%、鉄 0.18 wt% 及び塩素 0.16 wt% であった。

次に、このようにして得られたスポンジ状金属チタン 0.13 kg を用い、圧縮プレス装置（ゴンノ社製）を用いて 100 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で圧縮成形し、直径 30 mm × 高さ 40 mm のペレットを成形した。

得られたペレットをタングステン電極不活性ガス溶接（TIG 溶接）により相互に繋いで直径 30 mm × 長さ 150 mm の電極棒を形成し、次いで真空アーク溶解（VAR）を行い、鑄肌の酸化皮膜を切削除去してチタン丸棒を得た。

一方、上で得られたペレットを電子ビーム溶解装置（ALD 社製）のコールドハース内に充填し、このコールドハース内のペレットに直接電子ビームを照射して電子ビーム溶解（EBM）により溶解してチタンスラブを得た。

前記真空アーク溶解(VAR)及び電子ビーム溶解(EBM)でそれぞれ得られた溶解チタンについて、微量ガス分析及び発光分光分析により含有不純物の定量分析を行った。

結果を表 1 に示す。

〔表 1〕

|          | 酸素   | 炭素   | 窒素   | 鉄    | 塩素   |
|----------|------|------|------|------|------|
| VAR(wt%) | 0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.08 | 0.04 |
| EBM(wt%) | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.02 | 0.01 |

〔実施例 4〕

図 10 に本発明の実施例 4 に係る金属チタンの製錬装置が示されている。

この製錬装置においては、前記実施例 3 の場合と異なり、鉄製の反応容器 1 内には溶融した塩化カルシウムからなる溶融塩の反応領域 2 が形成され、この溶融塩中にはグラファイト等の炭素材で形成された陽極 3 の両側に断面クランク形状の一对の鉄製陰極 4 が配置されており、これら一对の陰極 4 が反応領域 2 を区画し、前記陽極 3 と一对の陰極との間に電解帯域 2b を形成すると共にこれら一对の陰極 4 の外側（陽極 3 とは反対側）にそれぞれ還元帯域 2a を形成している。

そして、前記反応容器 1 には、その各還元帯域 2a の上方位置にそれぞれ原料投入口（原料供給手段）32 が形成されており、また、各還元帯域 2a の下方位置にそれぞれ生成した金属チタン 30 が堆積し、この堆積した金属チタン 30 の取出口 33a を有する体積部 33 が形成されている。

この実施例 4 の製錬装置においても、前記実施例 3 と

同様に、原料投入口 32 から投入された酸化チタンは、電解帯域 2b で生成した 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 及び／又はカルシウム ( $\text{Ca}$ ) により還元され、金属チタン 30 となって還元帯域 2a を降下し、また、体積部 33 に堆積されている際に脱酸素され、所定の固溶酸素濃度を有する金属チタン 30 に製錬される。

〔実施例 5〕

図 1 1 に本発明の実施例 5 に係る金属チタンの製錬装置が示されている。この製錬装置は、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) と塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) の混合物 34 を気化した気体カルシウム ( $\text{Ca}$ ) により還元する装置であり、気密容器 7 と、この気密容器 7 内に配設され、酸化チタンと塩化カルシウムとの混合物 34 を収納する第一の反応皿 35 と、前記気密容器 7 内に配設され、粒状カルシウム ( $\text{Ca}$ ) 36 を収納する第二の反応皿 37 と、例えば、アルゴンガス ( $\text{Ar}$ ) 等の不活性ガスのガス導入口 8a とガス排出口 8b とからなり、前記気密容器 7 内に不活性ガスを導入してこの気密容器 7 内を不活性ガス雰囲気に維持するためのガス導入手段 8 と、前記第一の反応皿 35 内の混合物 34 と第二の反応皿 37 内の粒状カルシウム 36 とを加熱する電気炉発熱体 9 等の加熱手段とを備え、前記混合物 34 中の塩化カルシウムを溶融して溶融塩にすると共に、第二の反応皿 37 内で溶融した溶融カルシウムから発生するカルシウム蒸気を第一の反応皿 35 内の溶融塩中に溶け込ませてこの溶融塩中に 1 価カルシウムイオン ( $\text{Ca}^+$ ) 及び／又はカルシウム ( $\text{Ca}$ ) を生成せしめ、溶融塩中の酸化チタ

ンを 1 価カルシウムイオン及び／又はカルシウムで還元すると共に生成した金属チタンの脱酸素を行うようになっている。

この実施例 5 において、第一の反応皿 35 と第二の反応皿 37 とは、前者が後者の上方に位置しており、また、ステンレス製の蓋体 1f を備えたステンレス製の反応容器 1 内に収納されている。また、この反応容器 1 は、底板 38 と天板 39 との間に挟み込まれ、これら底板 38 と天板 39 との間に設けられたボルト 40 とナット 41 とにより締め付けられており、反応容器 1 内がその蓋体 1f で密閉されてカルシウム蒸気が気密容器 7 内全体に拡散せず、効率良く第一の反応皿 35 の溶融塩中に溶解込むようにされている。なお、反応容器 1 は、その上端開口縁部にテーパ加工が施されてナイフエッジのような形状になっており、これによって蓋体 1f による密閉性が高められている。

また、前記気密容器 7 は容器本体 7a と蓋体 7b とで構成されており、また、この気密容器 7 には内部の温度、特に反応容器 1 近傍の温度を測定するためにアルメル・クロメル熱電対等の熱電対 10 が配設されている。

高温では酸化チタンと塩化カルシウムとの間に相互溶解度が無いので、第一の反応皿 35 内では塩化カルシウムの溶融塩（反応領域を構成する）が上層として、固体状の酸化チタンが下層として 2 層に分かれ、酸化チタンは塩化カルシウムの溶融塩によって完全に覆われて外部の気相から遮断される。また、下段の第二の反応皿 37 内の

溶解カルシウム (Ca) からはカルシウム蒸気が揮発して反応容器 1 に充満し、塩化カルシウムの溶融塩中に溶け込み、酸化チタンを還元し、また、生成した金属チタンの脱酸素を行う。

所定の温度及び時間で反応させた後、炉冷し、第一の反応皿 35 内から反応物を取り出し、水洗及び希塩酸洗浄を行って金属チタンを回収し、乾燥する。

この実施例 5 の製錬装置において、内径 50 mm 及び高さ 80 mm の大きさの反応容器 1 と内径 350 mm 及び長さ 720 mm の大きさの気密容器 7 を有する実験装置を用意し、表 2 に示す条件で酸化チタンの還元・脱酸素を行い、得られた金属チタンについてその固溶酸素濃度を定量した。

結果を還元条件と共に表 2 に示す。

〔表 2〕

| 実験<br>No. | 試料重量 (g)         |                   | 還元温度 (℃) | 反応時間 (hr) | 固溶酸素濃度 (wt%) |
|-----------|------------------|-------------------|----------|-----------|--------------|
|           | TiO <sub>2</sub> | CaCl <sub>2</sub> |          |           |              |
| 1         | 4.6              | 0                 | 950      | 24        | 1.883        |
| 2         | 4.6              | 100               | 950      | 1         | 0.127        |
| 3         | 4.6              | 100               | 950      | 3         | 0.085        |

表 2 における実験 No. 1 のように塩化カルシウムを用い  
ないで酸化チタンを還元した場合には、酸化チタンはカル  
シウム蒸気により直接還元されるにもかかわらず、チ  
タン中の固溶酸素濃度が高い。一方、実験 No. 2 及び 3 の  
ように塩化カルシウム中に溶け込んだカルシウムで還

元・脱酸素すると、得られた金属チタン中の固溶酸素濃度は反応時間と共に急激に低下している。塩化カルシウムを用いないで還元した場合には、酸化チタンを還元した際に副生する酸化カルシウムがチタン粒子の表面を覆い、更なるカルシウム蒸気の侵入を阻害するのに対して、塩化カルシウムの熔融塩が存在すると、この副生した酸化カルシウムは還元により生成したチタン粒子の周囲に存在することなく熔融塩中に溶解込み、チタン粒子は熔融塩中に存在するカルシウムと直接に接触し、脱酸素反応が円滑に進むものと考えられる。

#### 〔実施例 6〕

チタンの連続製錬においては、連続的に還元され生成する金属チタンを連続的に反応容器 1 から外部へ取り出す必要がある。

そこで、図 12 に示す実施例 6 においては、反応領域 2 を構成する熔融塩が収容された鉄製の反応容器 1 には、その底部に設けられた排出ストッパー 16a とこの排出ストッパーの開閉を操作するストッパー駆動装置 16b を備えた排出機構 16 が設けられている。

前記反応容器 1 は、反応領域 2 となる熔融塩を収容する円筒状の還元反応部と、生成した金属チタン (Ti) が堆積するロート形状の円錐部とからなり、全体が気密容器 7 内に収納されている。反応容器 1 の還元反応部においては、その反応領域 2 の熔融塩中で還元されて生成した金属チタンが比重差で沈降し、反応容器 1 の円錐部に堆積して引き続き脱酸素され、チタンスラリー 17 を形成

する。このチタンスラリー17は熔融塩を含むので全体として流動性を示し、重力で下降して反応容器1の円錐部に堆積し、前記排出機構16により排出される。

前記気密容器7は、その全体がステンレスで形成されており、この気密容器7内に収納された反応容器1の円錐部下端に設けられた排出機構16の排出ストッパー16aの状態を観察するための覗き窓13が設けられた上下両端開口の容器本体7aと、この容器本体7aの上方開口部を閉塞する蓋体7bと、容器本体7aの下端開口部に設けられた底部7cとで構成されている。

また、前記排出機構16は、気密容器7を構成する蓋体7bの上方に配置され、モーター駆動又は手動駆動で操作されるストッパー駆動装置16bにより反応容器1の円錐部下端の排出ストッパー16aを回転又は上下方向に移動させ、これによってチタンスラリー17を反応容器1の下方に排出するようになっている。

そして、前記気密容器7の底部7cには、図示外の水冷装置が設けられていると共に、反応容器1の円錐部下端から排出されるチタンスラリー17を受け入れて、チタンスラリー17を冷却するのに用いられるステンレス製の受器18が配設されている。

なお、気密容器7の周りには、反応容器1と排出ストッパー16aとをそれぞれ別々に加熱し、異なった温度に保持が可能な外部ヒータ(図示省略)が装備されており、また、気密容器7の蓋体7bには、酸化チタン粉末を投入するための原料供給手段19とガス導入手段8を構成す

るガス導入口 8a 及びガス排出口 8b とが設けられている。また、覗き窓 13 の窓取付ポート 13a には別のガス導入口 8c が設けられ、前記のガス導入口 8a と相俟って気密容器 7 内全体をアルゴンガス (Ar) 等の不活性ガス雰囲気下に維持できるようになっている。更に、前記原料供給手段 19 は、下端が反応領域 2 を構成する熔融塩の表面近傍まで延び、また、その上端が蓋体 7b の上方で Y 字状に分岐したパイプで構成され、その一方の分岐パイプに原料投入口 19a が形成され、その他方の分岐パイプには熔融塩中に導入される酸化チタン粉末を攪拌して分散させる攪拌器 20 が設けられている。

この実施例 6 に係る金属チタンの製錬装置は、以下のように操作される。

先ず、反応容器 1 の底部の排出ストッパー 16a を閉じ、ガス導入口 8a から気密容器 7 内にアルゴンガスを導入してその内部全体をアルゴンガス雰囲気とした後、外部ヒータ (図示省略) を用いて、反応容器 1 を塩化カルシウムの融点以上の 900℃ に加熱すると共に、チタンスラリー 17 が堆積する反応容器 1 の円錐部の温度を塩化カルシウムの融点以下の 700℃ に保持する。

次に、原料投入口 19a から塩化カルシウムを反応容器 1 内に投入し、この反応容器 1 内で熔融させる。この熔融した塩化カルシウムは、反応容器 1 下部の円錐部壁面で凝固し、この凝固層の上では熔融塩の状態に維持される。このようにして塩化カルシウムの熔融塩が反応容器 1 内に所定量蓄積された後、カルシウム (Ca) を飽和濃



度以下の範囲で添加し、反応領域 2 となる溶融塩を形成する。

このようにして反応容器 1 内に反応領域 2 となる溶融塩が準備された後、この溶融塩を攪拌器 20 で攪拌しながら原料投入口 19a から酸化チタンの所定量を連続的に添加する。

添加終了後に反応容器 1 をそのまま 10 時間保持し、この時間経過後に、外部ヒータ（図示省略）を用いて反応容器 1 の円錐部の温度を徐々に上げ、塩化カルシウムの融点を超えたとき、ストッパー駆動装置 16b を作動させて排出ストッパー 16a を開き、還元・脱酸素されて生成したチタンスラリー 17 を下方の受器 18 内に排出させ、このチタンスラリー 17 を受器 18 内で冷却する。

### 産業上の利用可能性

本発明の金属チタンの製錬方法及び製錬装置によれば、比較的純度の低い安価な酸化チタンを用いて高純度の金属チタンを容易に製造することができ、また、原料酸化チタンの投入と生成した金属チタンの排出を連続的に行うことが可能であって生産性が高く、量産に適しているので、工業的に有利に金属チタンを製造することができ、更に、生成する金属チタン中の固溶酸素濃度の制御が可能であり、種々の用途に適した金属チタンを工業的に有利に製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を熱還元して金属チタン(Ti)を製造する金属チタンの製錬方法であり、反応容器の内部に塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )と酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )の混合塩を収納し、この混合塩を加熱して反応領域となる熔融塩を調製し、前記熔融塩を電気分解して前記反応領域を熔融塩中に1価カルシウムイオン( $\text{Ca}^+$ )及び／又はカルシウム( $\text{Ca}$ )が存在する強還元性熔融塩とし、前記強還元性熔融塩中に酸化チタンを供給し、この酸化チタンを1価カルシウムイオン及び／又はカルシウムにより還元すると共に、酸化チタンの還元により生成した金属チタンの脱酸素を行うことを特徴とする金属チタンの製錬方法。

2. 熔融塩の電気分解を連続的にを行い、また、酸化チタンを連続的に供給して酸化チタンの還元と生成した金属チタンの脱酸素とを連続的に行う請求項1に記載の金属チタンの製錬方法。

3. 生成した金属チタンが熔融塩中に保持される保持時間を調節することにより、金属チタン中の固溶酸素濃度を調節する請求項1又は2に記載の金属チタンの製錬方法。

4. 熔融塩中のカルシウム濃度( $\text{Ca}$ 濃度)が1.5重量%以下であって、酸化カルシウム濃度( $\text{CaO}$ 濃度)が11.0重量%以下である請求項1～3のいずれかに記載の金属チタンの製錬方法。

5. 陽極として消耗性炭素陽極材を用いて熔融塩を電気分解し、酸化チタンの還元及び脱酸素で生成した酸素を前記消耗性炭素陽極材と反応させて一酸化炭素及び／又は二酸化炭素として反応領域の系外に除去する請求項1～4のいずれかに記載の金属チタンの製錬方法。

6. 熔融塩が構成する反応領域が、熔融塩の電気分解が行われる電解帯域と、酸化チタンの還元と生成した金属チタンの脱酸素とが行われる還元帯域とに区画されている請求項1～5のいずれかに記載の金属チタンの製錬方法。

7. 電解帯域と還元帯域との間が、電解帯域で生成した1価カルシウムイオン及び／又はカルシウムが還元帯域に移動するのを許容すると共に還元帯域で生成した酸化カルシウムが電解帯域に移動するのを許容する仕切手段で仕切られている請求項6に記載の金属チタンの製錬方法。

8. 仕切手段が、電解帯域と還元帯域との間に介在する仕切り壁である請求項7に記載の金属チタンの製錬方法。

9. 仕切手段が、電解帯域の陽極に相対して陰極を構成する陰極材である請求項7に記載の金属チタンの製錬方法。

10. 還元帯域には、上部には酸化チタンを收容すると共に電解帯域で生成した1価カルシウムイオン及び／又はカルシウムが流入する還元反応容器が配設されており、酸化チタンをこの還元反応容器内で還元すると共に、生

成した金属チタンを脱酸素せしめ、脱酸素終了後には還元反応容器を還元帯域から引き上げて金属チタンを回収する請求項 6 ～ 9 のいずれかに記載の金属チタンの製錬方法。

11. 還元帯域が還元反応容器で構成され、また、電解帯域がこの還元反応容器より小さく、かつ、還元反応容器内に互いに所定の間隔を置いて収容された電解反応容器で構成されており、前記電解反応容器では、この電解反応容器内に熔融塩を連続的に供給し、電解反応容器内で熔融塩を連続的に電気分解すると共にこの電気分解で生成した 1 価カルシウムイオン及び／又はカルシウムを含む熔融塩を電解反応容器から溢流させ、また、前記還元反応容器では、電解反応容器から溢流して還元反応容器内に溜まった熔融塩中に酸化チタンを連続的に供給し、熔融塩中の 1 価カルシウムイオン及び／又はカルシウムで酸化チタンを還元すると共に生成した金属チタンの脱酸素を行う請求項 6 ～ 9 のいずれかに記載の金属チタンの製錬方法。

12. 反応領域から回収される金属チタンが、還元帯域内で凝集し焼結して数 mm から数 10 mm の大きさに成長し、かつ、加圧により容易に崩壊する多孔質状のスポンジ状金属チタンである請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の金属チタンの製錬方法。

13. 反応領域から回収された金属チタンは、チタンインゴットとして製品化される前に、水及び／又は希塩酸によって洗浄され、付着塩が除去される請求項 1 ～ 12

のいずれかに記載の金属チタンの製錬方法。

14. 酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を熱還元して金属チタン( $\text{Ti}$ )を製造する金属チタンの製錬方法であり、気密容器内に第一の反応皿と第二の反応皿とを配設し、第一の反応皿には酸化チタンと塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )との混合物を収納すると共に、第二の反応皿には粒状カルシウム( $\text{Ca}$ )を収納する工程と、気密容器内に不活性ガスを導入し、この不活性ガス雰囲気下に第一の反応皿内の混合物と第二の反応皿内の粒状カルシウムとを加熱し、混合物中の塩化カルシウムを溶融して溶融塩にすると共に、第二の反応皿内で溶融した溶融カルシウムから発生するカルシウム蒸気を第一の反応皿内の溶融塩中に溶け込ませてこの溶融塩中に1価カルシウムイオン( $\text{Ca}^+$ )及び/又はカルシウム( $\text{Ca}$ )を生成せしめる工程と、溶融塩中の酸化チタンを1価カルシウムイオン及び/又はカルシウムで還元すると共に、生成した金属チタンの脱酸素を行う工程とを含むことを特徴とする金属チタンの製錬方法。

15. 酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を熱還元して金属チタン( $\text{Ti}$ )を製造するための金属チタンの製錬装置であり、塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )と酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )からなり、反応領域となる溶融塩を収容する反応容器と、この反応容器内に互いに所定の間隔を置いて配置され、前記溶融塩の電気分解を行う陽極及び陰極と、前記反応領域の上方の一部又は全部を不活性ガス雰囲気に維持するガス導入手段と、不活性ガス雰囲気下に酸化チタンを反応領域に供給する原料供給手段とを備えていることを特徴とする金

属チタンの製錬装置。

16. 反応容器には、その反応領域を、熔融塩を電気分解する電解帯域と酸化チタンを還元すると共に生成した金属チタンの脱酸素を行う還元帯域とに区画し、また、電解帯域で生成した1価カルシウムイオン( $\text{Ca}^+$ )及び／又はカルシウム( $\text{Ca}$ )が還元帯域に移動するのを許容すると共に還元帯域で生成した酸化カルシウムが電解帯域に移動するのを許容する仕切手段が設けられている請求項15に記載の金属チタンの製錬装置。

17. 仕切手段が、電解帯域と還元帯域との間に介在する仕切り壁である請求項16に記載の金属チタンの製錬装置。

18. 仕切手段が、電解帯域の陽極に相対して陰極を構成する陰極材である請求項16に記載の金属チタンの製錬装置。

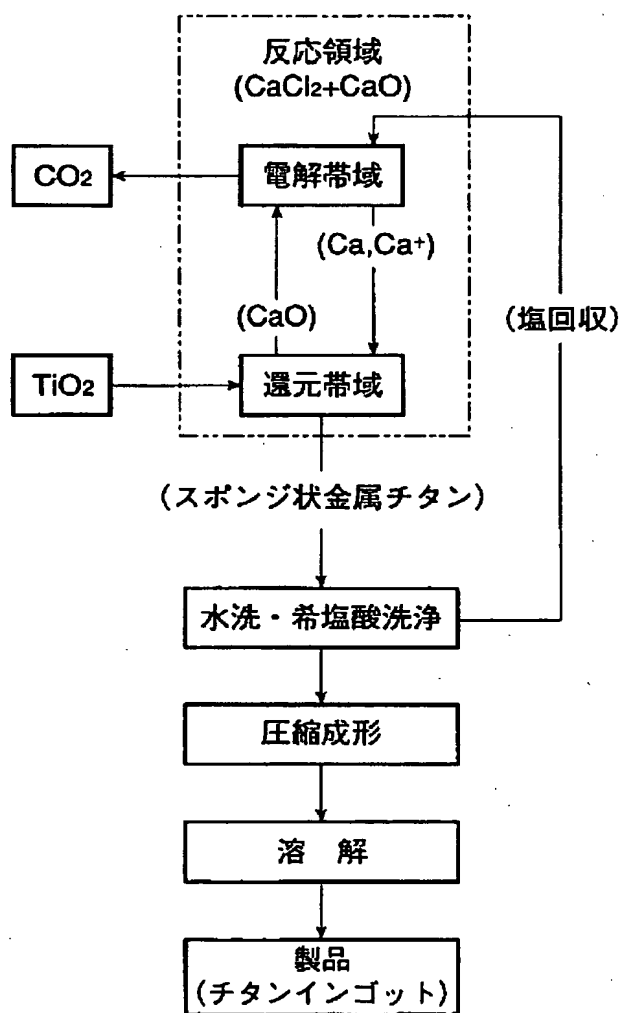
19. 還元帯域には、上部開口を有して酸化チタンの供給が可能であると共に電解帯域で生成した1価カルシウムイオン及び／又はカルシウムの流入が可能である還元反応容器が還元帯域から引上げ可能に配設されている請求項16～18のいずれかに記載の金属チタンの製錬装置。

20. 反応容器が、還元帯域を形成する還元反応容器と、この還元反応容器より小さくて還元反応容器内に互いに所定の間隔を置いて収容され、電解帯域を形成する電解反応容器とで構成されており、前記電解反応容器では、この電解反応容器内に熔融塩を連続的に供給して熔融塩

の電気分解を連続的に行うと共にこの電気分解で生成した1価カルシウムイオン及び／又はカルシウム(Ca)を含む熔融塩を電解反応容器から溢流させ、また、前記還元反応容器では、電解反応容器から溢流して還元反応容器内に溜まった熔融塩中に酸化チタンを連続的に供給し、熔融塩中の1価カルシウムイオン及び／又はカルシウムで酸化チタンを還元すると共に生成した金属チタンの脱酸素を行う請求項16～18のいずれかに記載の金属チタンの製錬装置。

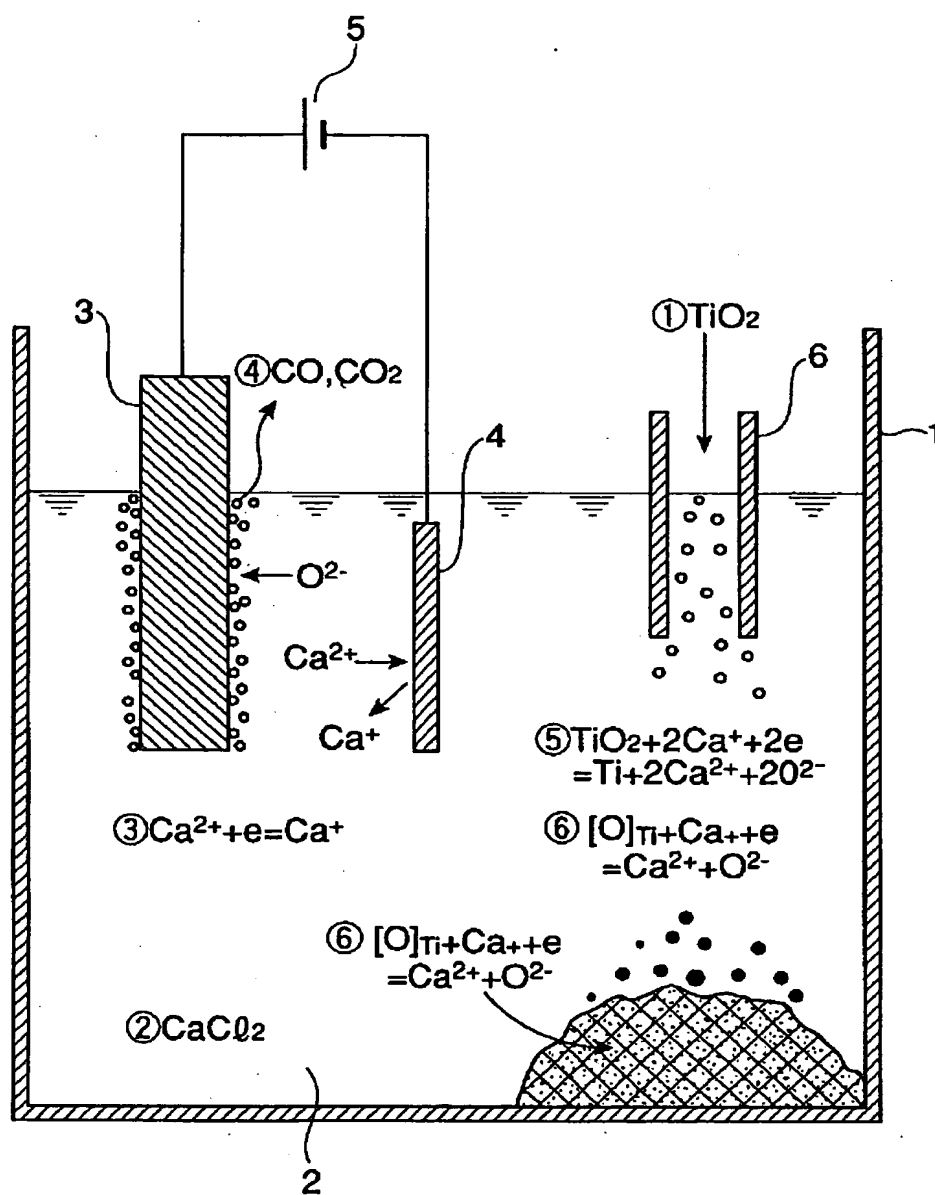
21. 酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を熱還元して金属チタン(Ti)を製造する金属チタンの製錬装置であり、気密容器と、この気密容器内に配設され、酸化チタンと塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )との混合物を収納する第一の反応皿と、前記気密容器内に配設され、粒状カルシウム(Ca)を収納する第二の反応皿と、前記気密容器内に不活性ガスを導入し、この気密容器内を不活性ガス雰囲気に維持するガス導入手段と、前記第一の反応皿内の混合物と第二の反応皿内の粒状カルシウムとを加熱する加熱手段とを備え、前記混合物中の塩化カルシウムを熔融して熔融塩にすると共に、第二の反応皿内で熔融した熔融カルシウムから発生するカルシウム蒸気を第一の反応皿内の熔融塩中に溶け込ませてこの熔融塩中に1価カルシウムイオン( $\text{Ca}^+$ )及び／又はカルシウム(Ca)を生成させ、熔融塩中の酸化チタンを1価カルシウムイオン及び／又はカルシウムで還元すると共に生成した金属チタンの脱酸素を行うことを特徴とする金属チタンの製錬装置。

F i g . 1

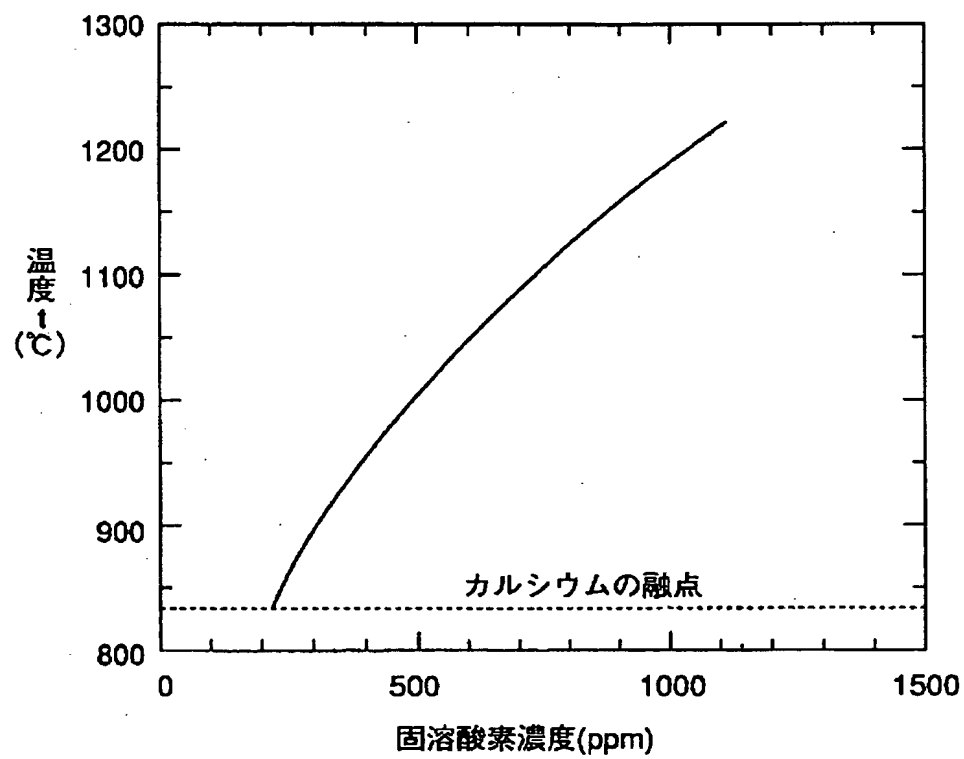




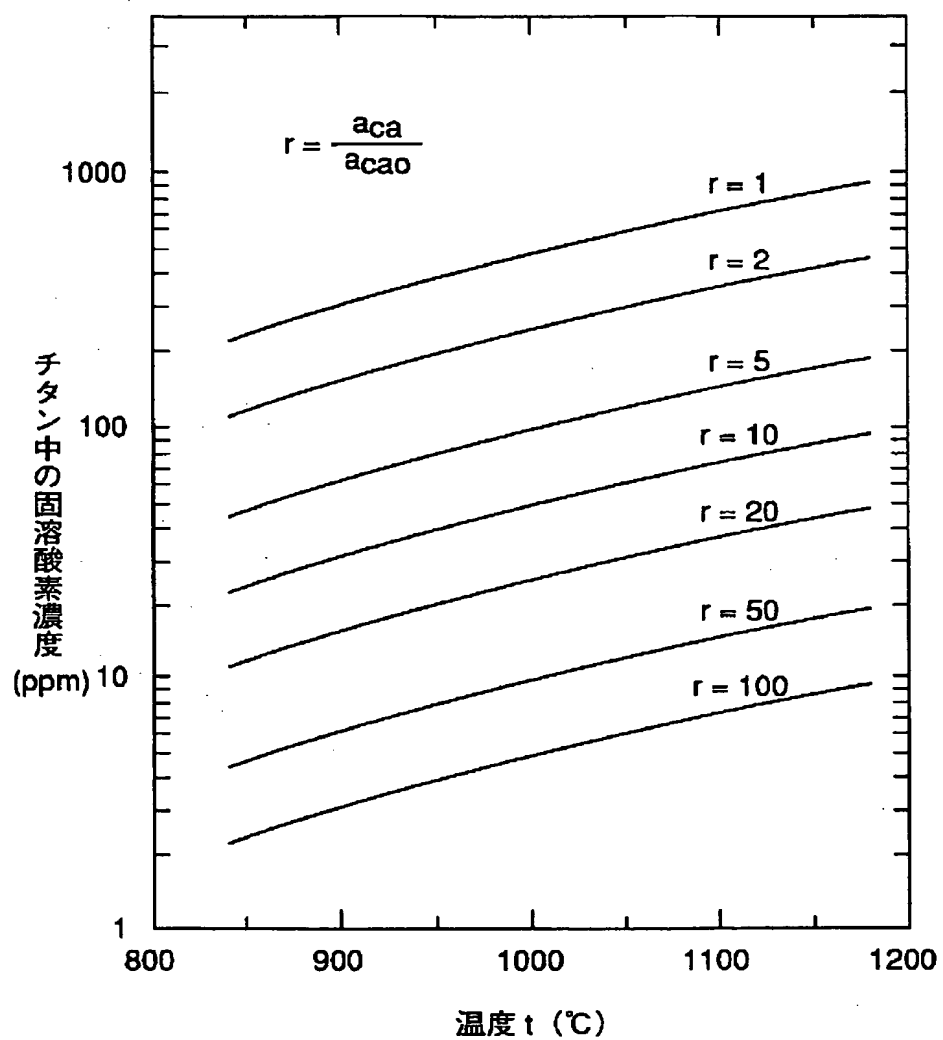
F i g . 2



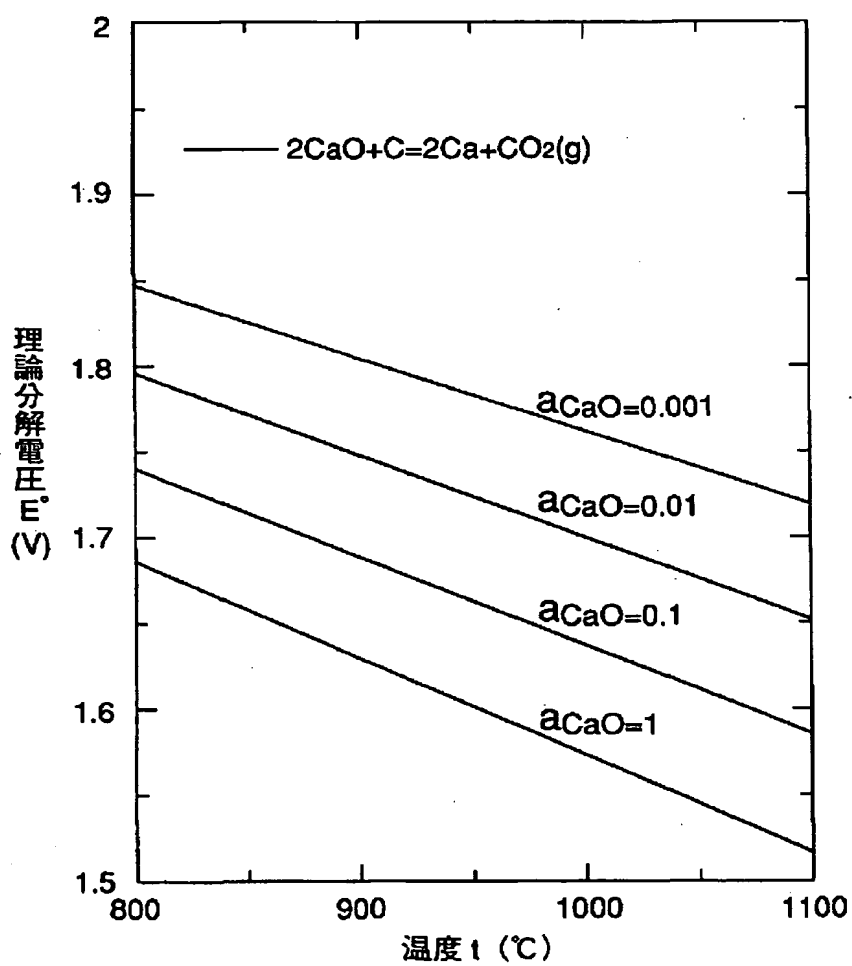
F i g . 3



F i g . 4



F i g . 5



F i g . 6

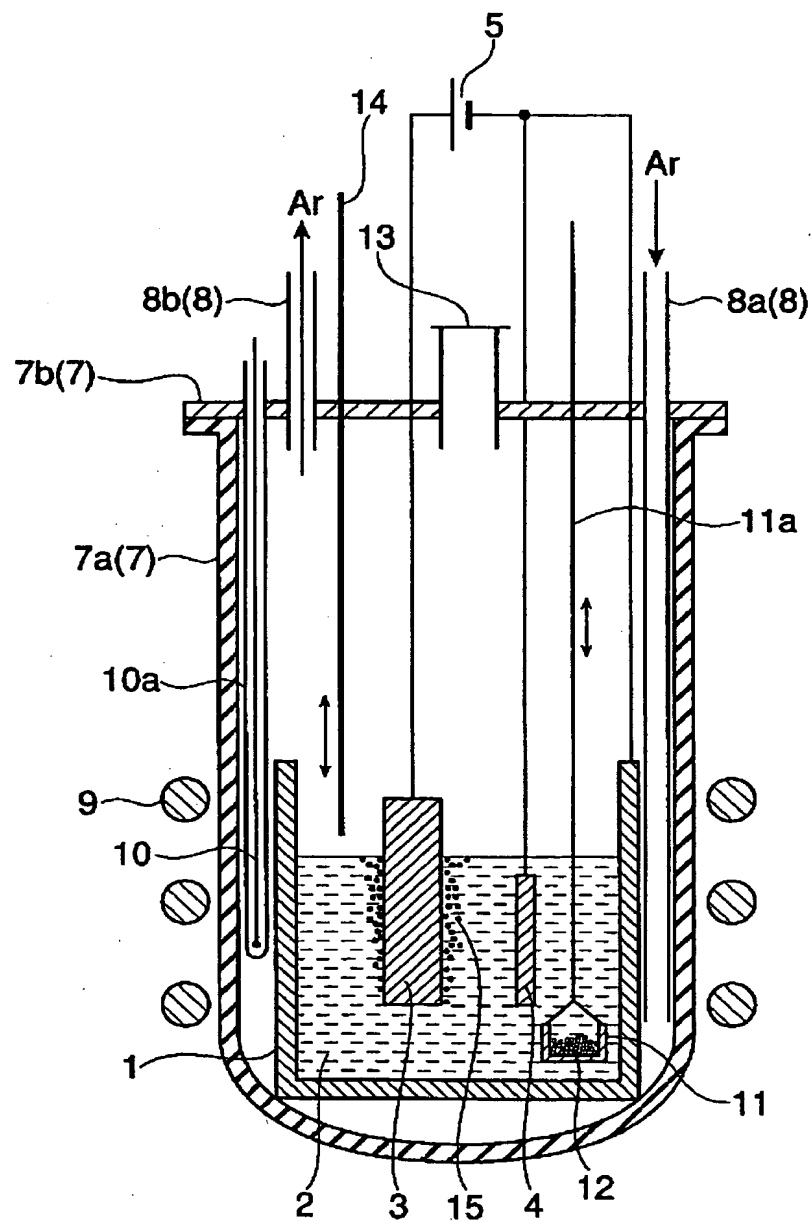
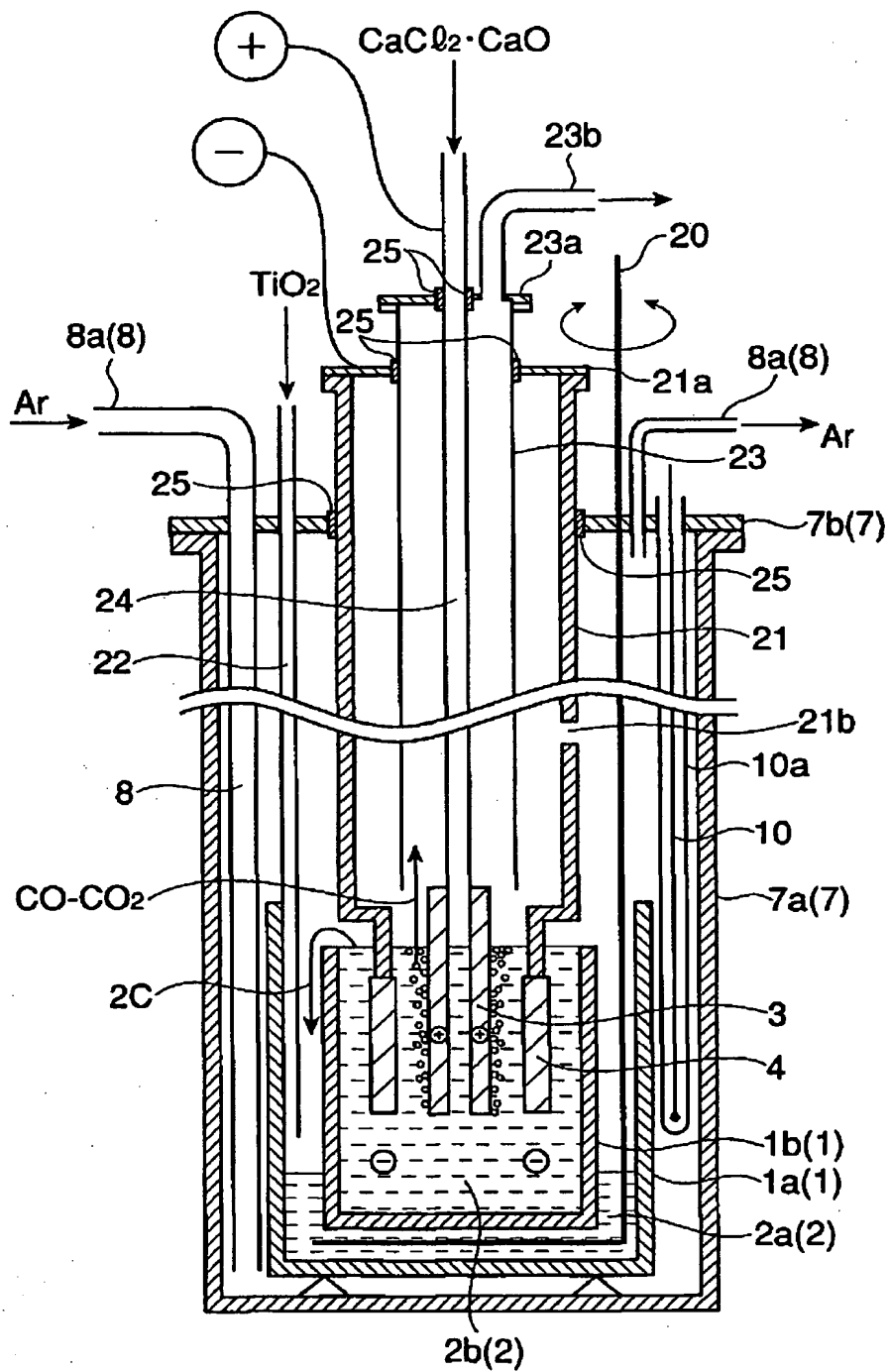
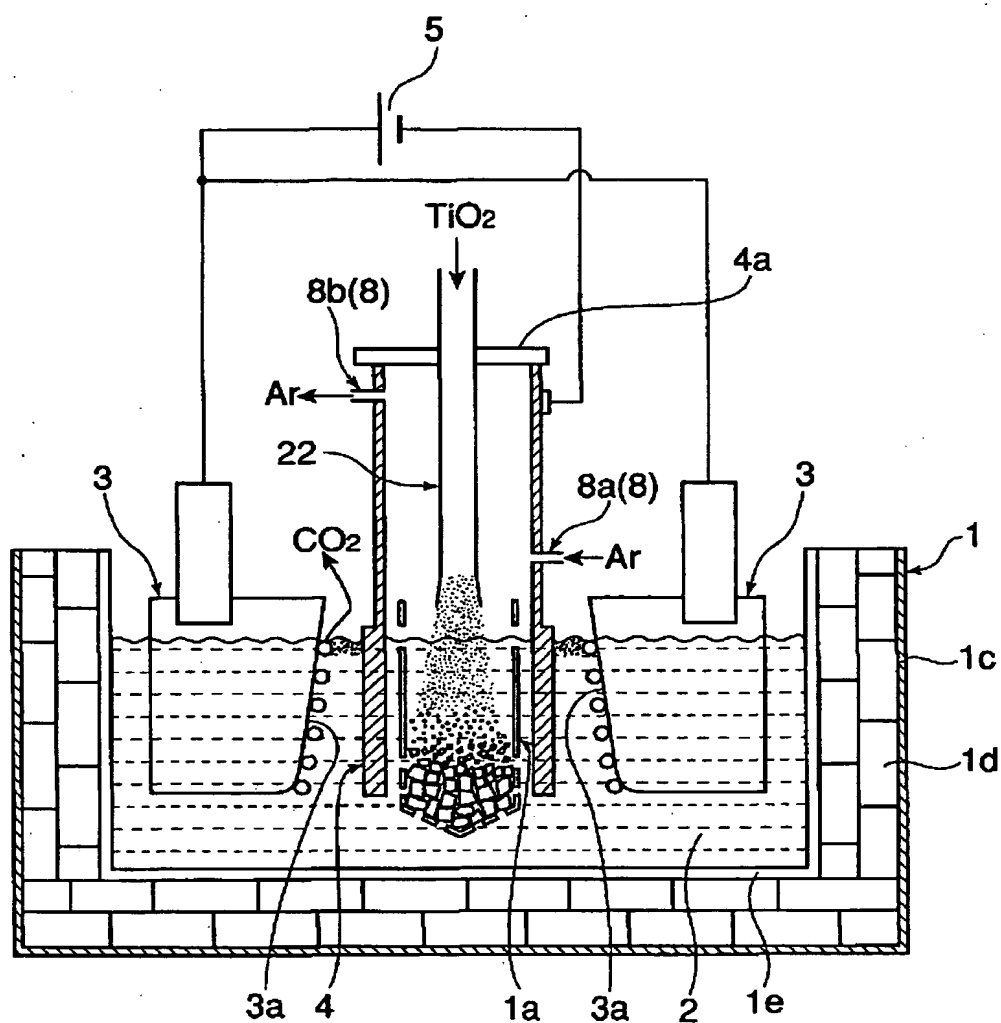


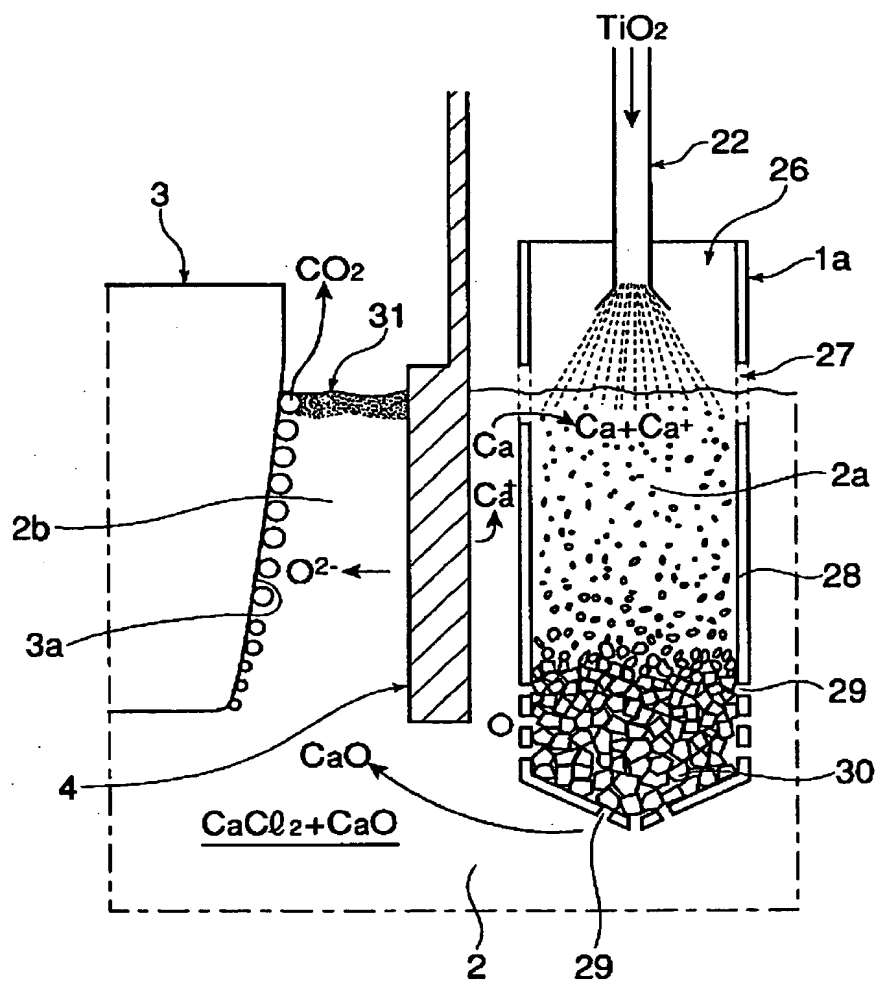
Fig. 7



F i g . 8



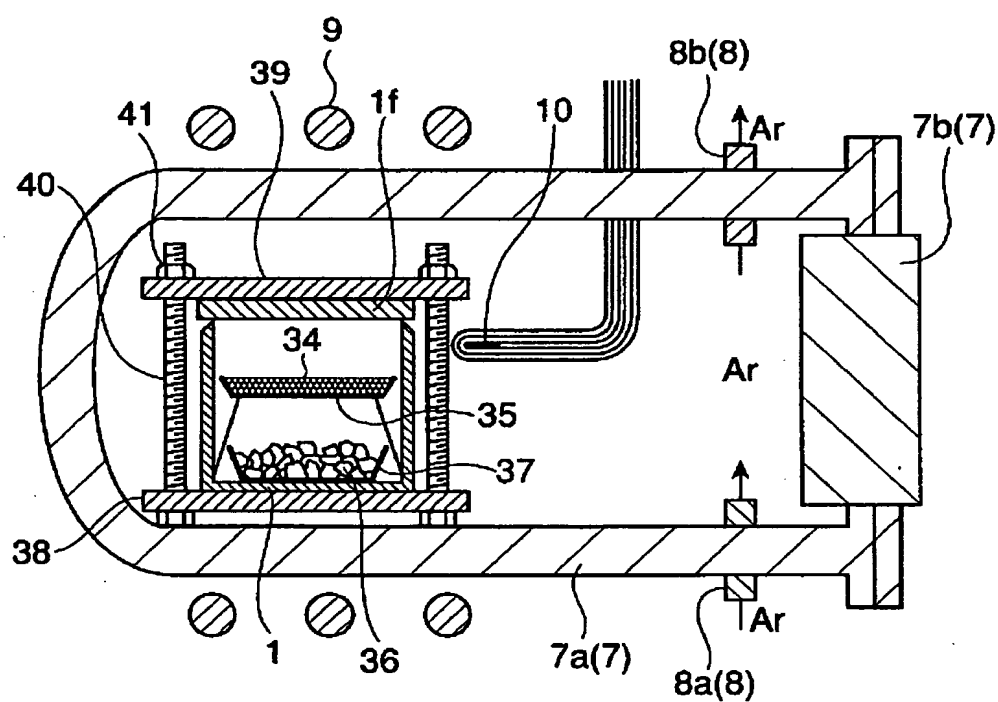
F i g . 9



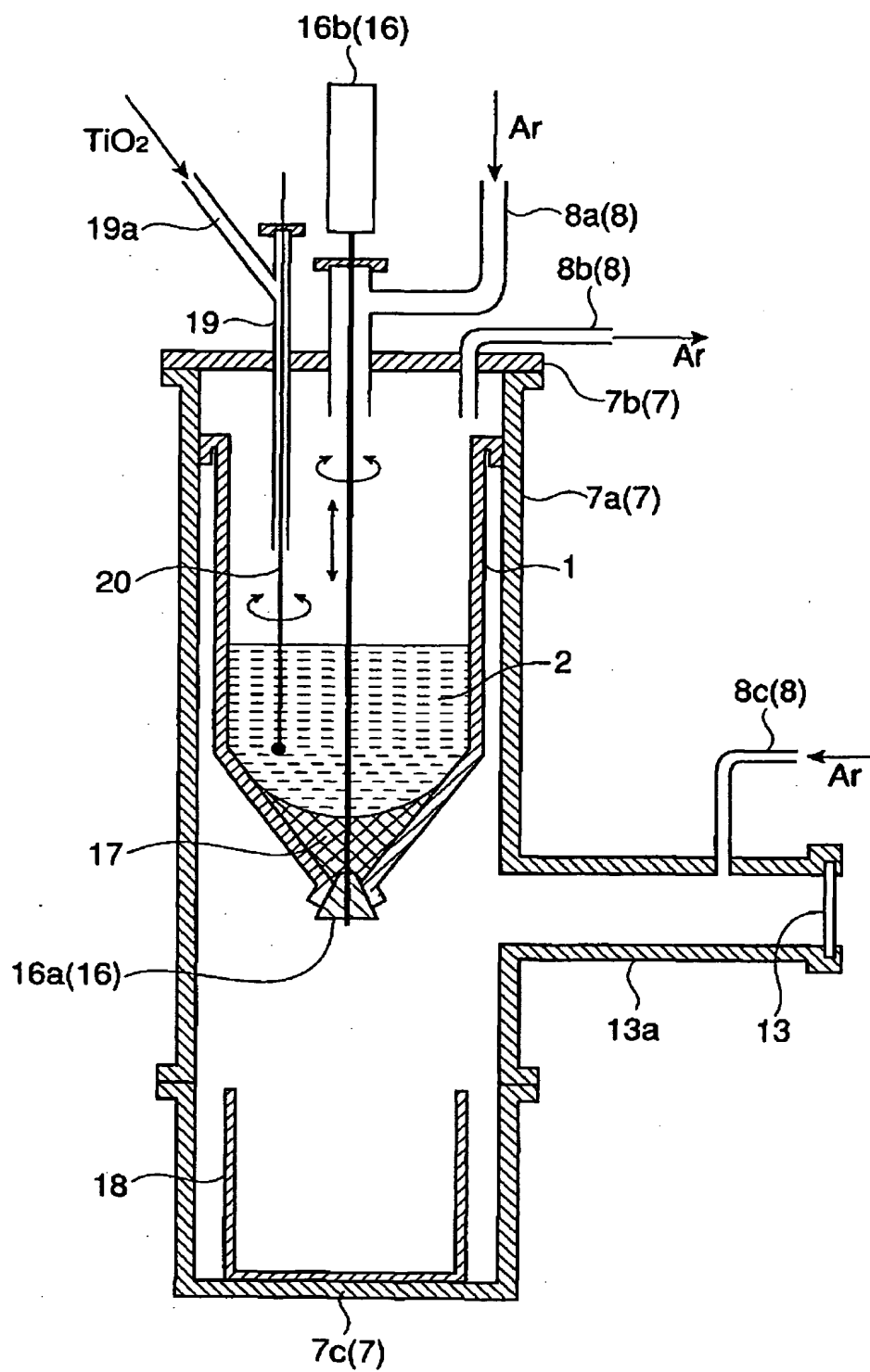


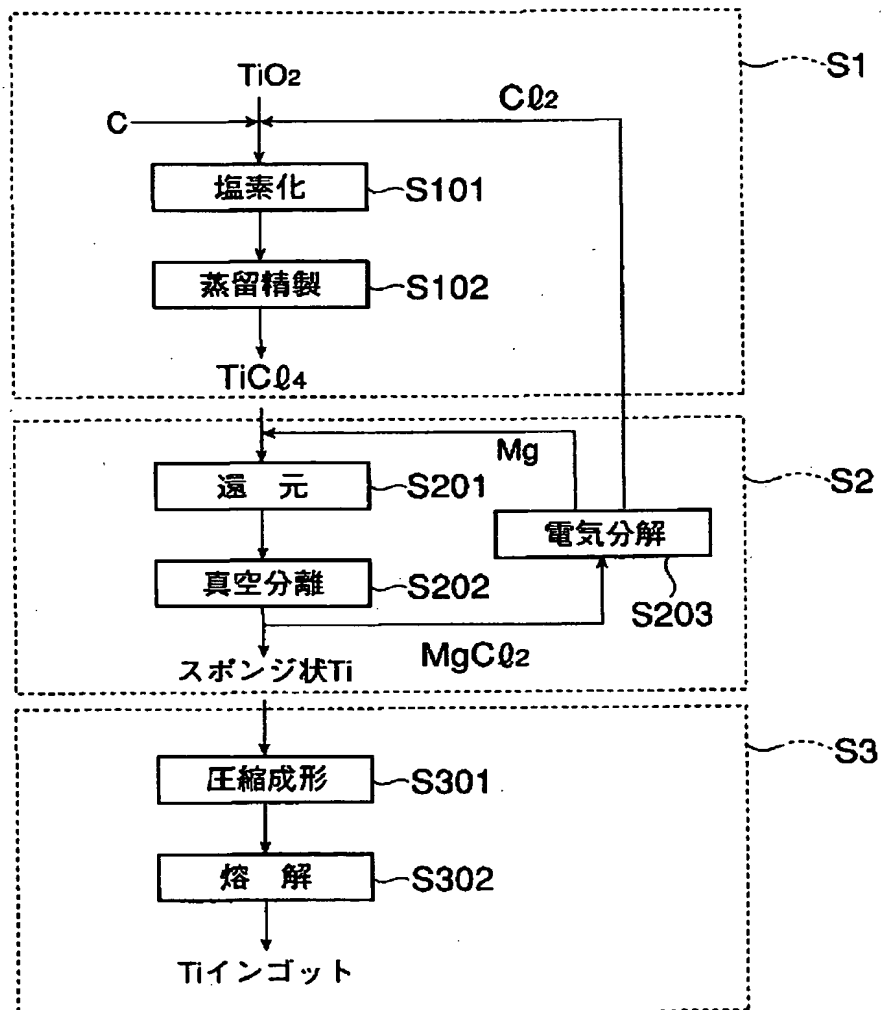


F i g .11

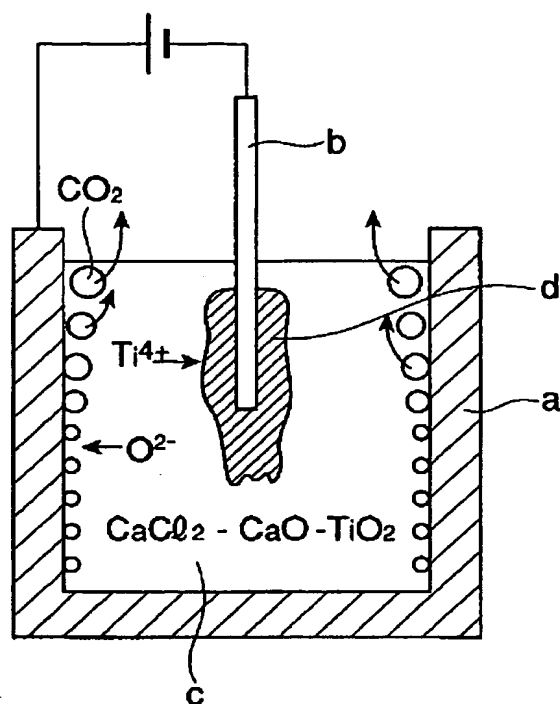


F i g .12

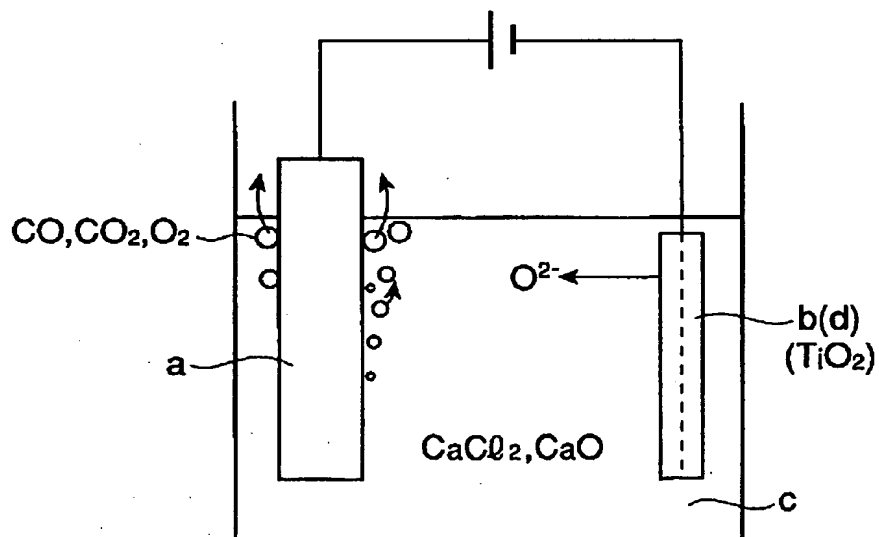


F i g .13  
(Prior Art)

F i g .14  
(Prior Art)



F i g .15  
(Prior Art)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10588

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C25C3/28, C22B34/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C25C3/28, C22B34/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2002 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2002 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2002 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 32-002357 B1 (Kinzoku Zairyo Kenkyushocho),<br>18 April, 1957 (18.04.57),<br>(Family: none)                      | 1-13, 15-20           |
| A         | JP 04-099829 A (President of The Kyoto<br>University),<br>31 March, 1992 (31.03.92),<br>(Family: none)              | 14, 21                |
| A         | JP 2000-345252 A (Kabushiki Kaisha Sumitomo Sitix<br>Amagasaki),<br>12 December, 2000 (12.12.00),<br>(Family: none) | 14, 21                |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 January, 2003 (10.01.03)

Date of mailing of the international search report  
28 January, 2003 (28.01.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10588

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 to 13 and claims 15 to 20 relate to  
a method for smelting a titanium metal wherein titanium oxide is subjected to thermal reduction to produce a titanium metal, wherein use is made of a product prepared by heating a mixed salt of calcium chloride and calcium oxide and electrolyzing the resultant molten salt.

Claims 14 and 21 relate to  
a method for smelting a titanium metal wherein titanium oxide is subjected to thermal reduction to produce a titanium metal, wherein use is made of a calcium vapor and a molten salt prepared by providing two reaction  
(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10588

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

dishes in a gas-tight vessel, placing a mixture of titanium oxide and calcium chloride in one dish and particulate calcium in the other dish, heating the two dishes, to convert calcium chloride in the mixed salt to a molten salt in one dish and generate a calcium vapor in the other dish.

Best Available Copy



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C 2 5 C 3 / 2 8, C 2 2 B 3 4 / 1 2

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C 2 5 C 3 / 2 8, C 2 2 B 3 4 / 1 2

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                           | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | J P 32-002357 B 1 (金属材料研究所長) 1957. 04. 18<br>(ファミリーなし)      | 1-13, 15-20      |
| A               | J P 04-099829 A (京都大学長) 1992. 03. 31 (ファミリー<br>なし)          | 14, 21           |
| A               | J P 2000-345252 A (株式会社住友シチックス尼崎)<br>2000. 12. 12 (ファミリーなし) | 14, 21           |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 01. 03

国際調査報告の発送日

28.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

有田 恭子



4E

9540

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-13及び請求の範囲15-20は、酸化チタンを熱還元して金属チタンを製造する金属チタンの製錬方法又は装置であって、塩化カルシウムと酸化カルシウムの混合塩を加熱し調整した熔融塩を電気分解したものを用いるものである。

請求の範囲14及び請求の範囲21は、酸化チタンを熱還元して金属チタンを製造する金属チタンの製錬方法又は装置であって、気密容器内に二つの反応皿を設け、一方に酸化チタンと塩化カルシウムの混合物、他方に粒状カルシウムを収納したものを加熱し、混合塩中の塩化カルシウムを熔融塩にすると共に、他方の皿で熔融した熔融カルシウムから発生するカルシウム蒸気を用いるものである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。